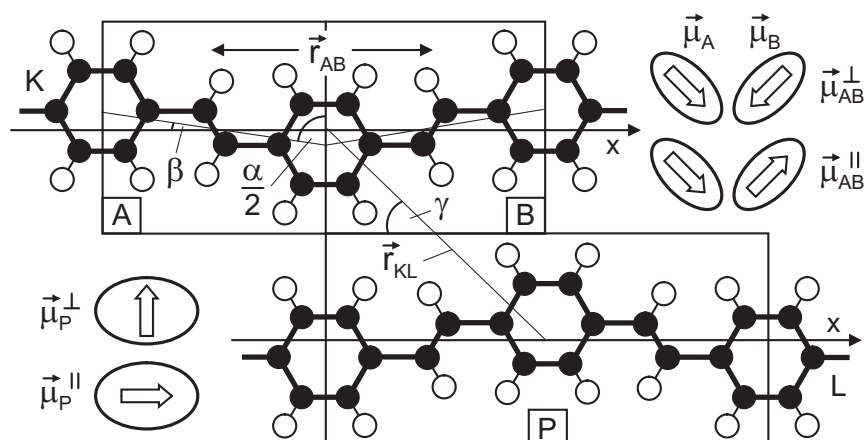


Inter- und Intramolekulare Aggregatbildung in Poly(*p*-Phenylene-Vinylene):

photophysikalische und elektrische Eigenschaften



Inter- und intramolekulare Aggregatbildung
in Poly(*p*-Phenylene-Vinylene):
photophysikalische und elektrische Eigenschaften

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Stefan Forero
geboren am 3. Januar 1969
in Gießen

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Schwoerer
2. Gutachter: Apl. Prof. Dr. L. Kador

Tag der Einreichung: 21. Mai 2004
Tag des Kolloquiums: 25. Mai 2005

PHANTASIE IST WICHTIGER ALS WISSEN.
WISSEN IST BEGRENZT,
PHANTASIE ABER UMFASST DIE GANZE WELT.

Albert Einstein (1879-1955), deutsch-amerikanischer Physiker

Inhaltsverzeichnis

Abstract	5
Kurzfassung	6
1 Einleitung und Motivation	7
1.1 Konjugierte Polymere	7
1.2 Poly(<i>p</i> -Phenylene-Vinylene): Offene Fragen und Zielsetzung	9
2 Grundlagen	13
2.1 Intramolekulare Wechselwirkungen	13
2.2 Intermolekulare Wechselwirkungen	17
2.3 Molekülsymmetrie und Auswahlregeln	20
3 Intra- und intermolekulares Modell für PPV	21
3.1 Molekulare Geometrie von PPV	21
3.2 Vibronen in PPV	23
3.3 Exzitonen in PPV	27
4 Experimente	33
4.1 Polymere und Bauelemente	33
4.2 Optische Messungen	37
4.2.1 Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie (IR)	37
4.2.2 Fourier-Transform Raman-Spektroskopie (RM)	37
4.2.3 Ultraviolett und sichtbare Spektroskopie (UV-VIS)	38
4.2.4 Photolumineszenz-Spektroskopie (PL)	39
4.2.5 Dickenbestimmung der Polymerfilme	40
4.3 Elektrische Charakterisierung	40
4.3.1 Strom Spannung Charakteristik (IU)	40
4.3.2 Kurzzeitspektroskopie der Ströme, Stromtransienten (IT)	41
4.3.3 Dielektrische Spektroskopie (ZF)	41

5	Ergebnisse und Diskussion	43
5.1	Optische Charakterisierung von PPV	43
5.1.1	Molekulare Schwingungen in PPV	43
5.1.2	Elektronische Anregungen in PPV: Exzitonen	60
5.1.3	Der Einfluß der Filmdicke und des Substrates	72
5.1.4	Der Einfluß von Dotierung	78
5.2	Elektrische Charakterisierung von PPV	82
5.2.1	Gleichstromverhalten von PPV-PLEDs	82
5.2.2	Stromtransienten von PPV-PLEDs	84
5.2.3	Wechselstromverhalten von PPV-PLEDs	86
6	Zusammenfassung	93
A	Gruppentheoretische Analyse von PPV	101
A.1	Die Molekülsymmetrie von PPV	101
A.2	Molekulare Schwingungen in PPV	103
A.3	Elektronische Übergänge in PPV	114
B	Schwingungen anderer molekularer Gruppen	115
B.1	Spezifische Schwingungen von PXTC, PXTB, PPCE und PPBE	115
B.2	Spezifische Schwingungen von PPV-Derivaten	117
B.3	Weitere in situ IR-Spektren und RM-Spektren	118
B.4	UV-Vis Spektren von Benzen, Styren, trans-Stilben und PPV	120
	Literaturverzeichnis	121
	Danksagung	129

**Inter- and Intramolecular Aggregation
in Poly(*p*-Phenylene-Vinylene):
photophysical and electrical Properties**

Abstract. The present work is devoted to the study of the intra- and intermolecular structure of the precursor route polymer poly(*p*-phenylene-vinylene) (PPV). During the past decade, the physical and chemical properties of this conjugated polymer has been studied extensively for its use in optoelectronic and photovoltaic applications. However, the intra- and intermolecular structure inherited from its parent precursor is still unknown, and consequently the photophysical properties have not been deciphered completely yet. As the molecular structure of organic matter and its electronic and optical properties are strongly correlated, it is of fundamental interest to know the intra- and intermolecular geometry of the material at hand to understand the function of organic devices. For the purpose of deciphering the molecular structure of PPV, a set of spectroscopic methods was applied, namely, infrared and Raman spectroscopy (IR, RMN), as well as ultraviolet-visible and photoluminescence spectroscopy (UV-Vis, PL). In addition to the homopolymer (H-PPV), systematic substituted copolymer derivatives were also characterized. Within the photophysical results it was then attempted to understand qualitatively some of the electronic properties of polymeric optoelectronic devices.

Traditionally, the photophysical and electrical properties of H-PPV are interpreted in the framework of a distribution of intrachain segments of length l_s , having different effective electron delocalization lengths l_d [Mul99]. In contrast to this, many spectroscopic issues support π -electron pinning inside the aromatic parts of aryl-based oligomers, reducing the effective delocalization length along the molecular chain to a π -electron confinement length of $l_c < l_d$ [Hern94]. The most important issue in the present work was, thus, to find the extent of delocalization in H-PPV. The results indicate that H-PPV is a molecular system with π -electrons confined to the phenylene and vinylene units. The intramolecular conformation is trans-cisoid and defined by the precursor. The photophysical and electrical properties (charge carrier transport) are strongly dependent on the intermolecular distance, which can be influenced by substituents or other external parameters.

**Inter- und intramolekulare Aggregatbildung
in Poly(*p*-Phenylene-Vinylene):
photophysikalische and elektrische Eigenschaften**

Kurzfassung. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Aufklärung der intra- und intermolekularen Struktur des konjugierten Homopolymers Poly(*p*-Phenylene-Vinylene) (PPV). Dieses ist selbst unlöslich und wird über die thermische Konversion eines leicht zu verarbeitenden Präkursorpolymers hergestellt. Seit etwas mehr als einem Jahrzehnt werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von PPV extensiv untersucht und das Polymer vor allem in optoelektronischen und photovoltaischen Bauelementen eingesetzt. Dennoch ist bis heute die sich aus dem Präkursor ergebende intra- und intermolekulare Struktur von PPV weitestgehend unbekannt, so daß die photophysikalischen Eigenschaften des Polymers ungeklärt bleiben. Um die Funktionsweise von elektronischen Bauelementen aus organischer Materie zu verstehen, ist es allerdings von fundamentaler Bedeutung, die Geometrie der Moleküle und deren Anordnung im Material zu kennen. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie (IR, RM) und Ultraviolett/sichtbare- und Photolumineszenz-Spektroskopie (UV-VIS, PL) die intra- und intermolekulare Struktur von PPV aufzuklären. Neben dem Homopolymer wurden auch systematisch substituierte Copolymerderivate charakterisiert. Mit den Ergebnissen aus der Spektroskopie wurde auf einer qualitativen Ebene versucht, die elektrischen Eigenschaften von Polymerbauelementen zu verstehen.

Die photophysikalischen und elektrischen Eigenschaften von PPV werden üblicherweise im Rahmen des Modells einer Verteilung von π -konjugierten Segmenten der Länge l_d auf Polymerkettensegmenten der Länge l_s interpretiert [Mul99]. Im Gegensatz hierzu gibt es spektroskopische Untersuchungen, die zeigen, daß sich die Delokalisationslänge der π -Elektronen l_c in arylbasierten Oligomeren auf die aromatischen Einheiten beschränkt ($l_c < l_d$) [Hern94]. An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an und die Ergebnisse aus der Spektroskopie deuten darauf hin, daß die photophysikalischen und elektrischen Eigenschaften maßgeblich durch den intermolekularen Abstand gesteuert werden und nicht durch die intramolekulare Konjugation. Der Interkettenabstand kann durch äußere Einflüsse oder mittels Substituenten eingestellt werden, während die intramolekulare Konformation durch den Präkursor festgelegt wird und trans-cisoid ist. Damit ist PPV ein molekulares System, in welchem die π -Elektronen weitestgehend auf den Phenylene- und Vinyleneinheiten lokalisiert bleiben und der Ladungstransport im wesentlichen von Kette zu Kette stattfindet und demnach abhängig vom intermolekularen Abstand ist.

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

1.1 Konjugierte Polymere

Ende der 1950er begannen sich Chemiker für konjugierte Makromoleküle zu interessieren. Als erstes Polymer seiner Klasse gilt Polyacetylen (PA, siehe Abbildung 1.1a), welches von NATTA (Chemie Nobelpreis 1963) im Jahre 1958 synthetisiert [Nat58] wurde. Gegenwärtig sind neben dem nur aus Vinyl-Einheiten bestehenden PA das nur aus Phenyl-Einheiten zusammengesetzte Poly(*p*-Phenyl) (PPP, Abbildung 1.1b) und das alternierend aus Phenyl- und Vinyl-Einheiten aufgebaute Poly(*p*-Phenyl-Vinyl) (PPV, Abbildung 1.1c) hervorzuheben. Als Vertreter der Polymere aus Heterozyklen seien z.B. Polythiophen (PTh) und Polypyrrol (PPy) (Abbildung 1.1e bzw. 1.1f) genannt. Polymere wie Polyfluoren (PFO) und Dialkoxy-PPV (MEH-PPV) in Abbildung 1.1g bzw. 1.1h zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln aus. Als die wichtigsten leitfähigen Polymere gelten PA und Poly-Anilin (PAni, siehe Abbildung 1.1d).

Das physikalische Interesse in diese Materialklasse erwachte etwa 20 Jahre nach der ersten Synthese von PA, im Jahre 1977, als SHIRAKAWA, MCDIARMID und HEEGER entdeckten, wie sich die Leitfähigkeit σ dieses Polymers durch Zugabe von Chlor, Brom oder Iod steigern ließ. Das war sehr überraschend, denn Polymere galten bis dahin als ausgesprochene Isolatoren. Den drei Forschern gelang es, PA vom isolierenden ($\sigma \approx 10^{-5} \text{ S/cm}$) über einen halbleitenden Zustand fast zur metallischen Leitfähigkeit ($\sigma \approx 10^2 \text{ S/cm}$) zu *dotieren* [Chi77, Shi77]. Es stellte sich heraus, daß die Dotieragenten eine Oxidation bzw. Reduktion der konjugierten Polymerketten einleiteten und damit eine *Delokalisation* der Elektronen entlang der selben. PA fand vor allem Anwendung in Batterien, Kondensatoren und Solarzellen [Chi84]. Für ihre Pionierleistungen im Gebiet der konjugierten Polymere erhielten SHIRAKAWA, MCDIARMID und HEEGER den Chemie Nobelpreis 2000.

Zur Beschreibung der physikalischen und chemischen Eigenschaften konjugierter Polymere hat sich bis heute die Modellvorstellung der Konjugationslängen von BRIVIO und MULLAZZI durchgesetzt. In diesem Bild werden die Polymere als Ensembles von *effektiv konjugierten Segmenten* [Bri84, Mul99, Mul02], auf welchen die Elektronen delokalisierbar sind und deren Länge einer bestimmten Verteilungsfunktion unterliegen, betrachtet. Auf diese Weise ergibt die Summe der

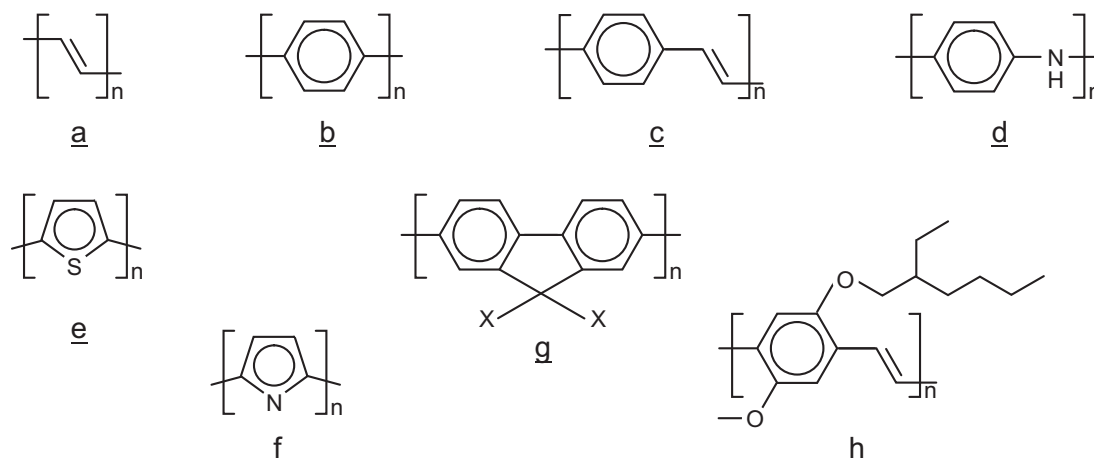


Abbildung 1.1: Wichtige konjugierte Polymere. a: Poly(Acetylen) PA. b: Poly(p-Phenylene) PPP. c: Poly(p-Phenylene-Vinylene) PPV. d: Poly(Anilin) PANi (Leucoemeraldin). e: Poly(Thiophen) PTh. f: Poly(Pyrrol) PPy. g: Poly(Fluoren) PFO, X=Alkylrest. h: lösliches PPV-Derivat (MEH-PPV).

physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen konjugierten Segmente die entsprechenden Eigenschaften des gesamten makroskopischen Festkörpers. Dabei entspricht die Segmentlänge nicht unbedingt der chemischen Wiederholungseinheit. Bezüglich der Ladungsträger unterscheidet man wie bei Halbleitern zwischen Elektronen und Löchern. Diese können auf und zwischen den genannten konjugierten Polymersegmenten hin und her *hüpfen* und die Hüpfrate hängt u.a. von der energetischen Lage der Hüpfzentren und von ihrem räumlichen Abstand zueinander ab [Bus96, Bus97]. Sie können auch Elektron-Loch-Paare mit Gesamtspin 0 (Singulett-Zustand) oder 1 (Triplett-Zustand) bilden. In kleinen konjugierten Molekülen beträgt die Bildungswahrscheinlichkeit eines Singulett-Zustandes aus optisch oder elektronisch generierten Ladungsträgern $w_s = 25\%$, wobei Singulett- und Triplett-Zustände die gleiche Ausdehnung besitzen [Fri99, Woh03]. Im Gegensatz dazu findet man in einer Reihe von konjugierten Polymeren eine bevorzugte Bildung von Ladungsträger-Paaren in Singulett-Zuständen, d.h. $w_s > 25\%$, so daß vermutet wird, daß in diesen Materialien aufgrund der größeren Konjugationslänge, Singulett-Zustände eine größere Ausdehnung besitzen als Triplett-Zustände. Experimentell wurden für konjugierte Polymere bereits Singulett-Triplett-Verhältnisse von $>50\%$ nachgewiesen [Cao99, Woh01, Woh02, Woh03].

Ein bedeutender Nachteil der gegenwärtigen Betrachtungsweise konjugierter Polymere ist die Vernachlässigung der intermolekularen Wechselwirkungen. Polymerfestkörper, die auch als *weiche Materie* bezeichnet werden müssen, können in Abhängigkeit der äußeren Einflüsse nicht nur in vielfältigen intra- sondern auch intermolekularen Geometrien vorgefunden werden, weshalb ein und das selbe Polymer unter bestimmten Umständen große kristalline Bereiche aufweisen, unter anderen Bedingungen vollkommen amorph vorliegen kann. Damit ist neben der Struktur des Monomers (chemisch und physikalisch) auch die relative Anordnung der Makromoleküle zueinander von entscheidender Bedeutung. Beispielsweise haben NGUYEN et al. aufzeigen können, daß in Abhängigkeit der Vorbehandlung, MEH-PPV entweder eine gute Leitfähigkeit besaß oder eine

gute Elektrolumineszenz aufwies oder sich gut für stimulierte Emission eignete [Ngu99]. Das Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften konjugierter Polymere *erfordert* daher eine genaue Kenntnis der intra- *und* der intermolekularen Struktur. Das ist eine zentrale Frage in der Grundlagenforschung der Materie und bildet auch den Schwerpunkt in der vorliegenden Arbeit über PPV.

1.2 Poly(*p*-Phenylene-Vinyl): Offene Fragen und Zielsetzung

Das in dieser Arbeit untersuchte PPV ist unlöslich und besitzt eine hohe photochemische und thermische Stabilität (kein Schmelzpunkt, Dekomposition bei etwa 550°C [Bra87], keine Oxidation in Sauerstoff für Temperaturen < 200°C [Her97a]). Es wird aus einem leicht zu verarbeitenden löslichen Präpolymer hergestellt, indem bei Temperaturen zwischen 160-300°C diesem Präkursor die lösungsvermittelnden Gruppen abgespalten werden. Ursprünglich wurde es 1968 von WESSLING [Wes68] synthetisiert und patentiert (siehe [Wes85]). Im Jahre 1990 entdeckte BURROUGHS et al. [Bur90] Elektrolumineszenz an PPV, ein Effekt der an konjugierten Polymeren bis dahin unbekannt war. Seither fand PPV und eine Vielzahl an neuen Derivaten Anwendung in Leuchtdioden, Photovoltaikzellen, optisch angeregten Laser und mittlerweile gibt es auch Displays für Mobiltelefone und großflächige Bildschirme [HCP]. Als Herstellungsrouten für PPV-Derivate hat sich neben der WESSLING-Methode [Bra87, Len88, Ask89], die so genannte GILCH-Route [Gil66, Spr98] etabliert. Die wichtigsten Vor- und Nachteile unter den PPV-Polymeren seien kurz erläutert.

Es muß festgehalten werden, daß das Homopolymer PPV mit einem hohen Molekulargewicht ($\bar{M}_w = 10^5$ - 10^6 g/mol) bis heute nur über die Präpolymer-Route von WESSLING herzustellen ist [Gag87, Len88, Mac88, Gme93]. Ebenfalls über diese Methode sind alle anderen PPV-Derivate, auch lösliche, synthetisierbar. Die GILCH-Route hingegen erlaubt es nur lösliche Derivate herzustellen. Während die GILCH-Polymerisation bei moderaten 70-100°C verläuft, benötigt man zur Umwandlung des Präpolymers zum PPV oder PPV-Derivat eine Konversionstemperatur von 160-300°C. Allerdings hat sich gezeigt, daß eine *Temperung* löslicher PPV-Derivate, also auch solcher aus dem GILCH-Prozess, bei 210°C von großem Vorteil für die Anwendung sein kann [Ngu00a]. Die Verunreinigungen, die bei der GILCH-Methode im löslichen Polymermaterial zurückbleiben, können nach mehreren Reinigungsschritten bedeutend in ihrer Menge reduziert werden. Gleichmaßen läßt sich mittels einer geeigneten Heizrate auch bei der Herstellung von PPV über die WESSLING-Route die Konzentration der leichtflüchtigen Abspaltprodukte drastisch reduzieren [Len88, Ngu98, Her99, Sha99a]. Ein Nachteil der GILCH-Polymerisation ist die vereinzelte, jedoch nicht unbedeutende Erzeugung von *Dreifachbindungen* auf den Polymerketten, was zu einer Instabilität des Materials gegenüber Oxidation führt [Bec00, Bec01]. PPV und Derivate über die WESSLING-Route zeigen keine solchen chemischen Defekte, obwohl man heute weiß, daß im allgemeinen lösliche PPV-Derivate vor allem aufgrund der Substitution an den Phenylene-Ringen (siehe z.B. MEH-PPV in Abbildung 1.1h) leicht zu einer oxidativen Degradation neigen [Sco96, Cum97, Low02].

Ein viel diskutierter und für die Anwendung sehr wichtiger Aspekt ist die Wechselwirkung der Polymere mit Substraten. Bei der Präkursor-Route von WESSLING ist die Abspaltung von Schwefel- und Halogenhaltigen Substanzen während der Konversion zu PPV nicht zu vermeiden. Dies kann sich nachteilig auf die Polymer/Substrat-Grenzfläche auswirken weshalb vorzugsweise *inerte Substrate* verwendet werden sollten. Leider wird heute für die meisten elektronischen Anwendungen immer noch Indium-Zinnoxid (ITO) benutzt. HEROLD et al. konnten jedoch schon 1997 zeigen, wie bei der Konversion von PPV aus einem Cl-Präkursor auf einem ITO-Substrat die freiwerdende Salzsäure mit dem Indium zu Indiumtrichlorid reagierte und die Polymer/Substrat-Grenzfläche nachhaltig verändert wurde [Her97a, Her97b]. Später gelang es LI et al. nachzuweisen, daß weiterhin das Indium und der an der ITO-Oberfläche locker gebundene Sauerstoff gleichermaßen in PPV und alle seine Derivate (auch lösliche) eindiffundiert [Li00]. Damit wird deutlich, daß nicht die Polymere, sondern das Substratmaterial die realen Nachteile birgt. Als *Alternative* zu ITO wurde schon das inerte, Fluor-dotierte Zinnoxid (FTO) bereits erfolgreich getestet und vorgeschlagen [Her97a, And98].

PPV und zahlreiche seiner Derivate werden seit etwa 1992 über die WESSLING-Route am Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Bayreuth hergestellt und charakterisiert [Gme93, Bay]. Aufgrund ihrer hohen Molekulargewichte ($\bar{M}_w = 10^5$ - 10^6 g/mol) ist die Herstellung sehr homogener PPV-Filme mittels Rakel- oder Aufschleudertechnik (engl.: doctor-blade- bzw. spin-coating-technique) gut in den Griff zu bekommen [Her94, Stu99]. Wegen ihrer hohen chemischen Stabilität eignen sich PPV und Derivate aus der Präkursor-Route sowohl für die technische Anwendung, als auch zur Erforschung der chemischen und physikalischen Eigenschaften konjugierter Polymere. Im Vordergrund stand bisher die Anwendung der Polymere in Leuchtdioden, Solarzellen und Transistoren [Bay]. Einzig in der Arbeit von HEROLD wurde die Konversion des PPV detailliert untersucht, wobei allerdings intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigt wurden [Her97a, Her99]. In der vorliegenden Arbeit werden sowohl die chemische Konversion, wie auch die *intra- und intermolekulare Struktur* der Polymerketten berücksichtigt, so daß ein neues Bild für PPV entsteht, in welchem neben der intramolekularen Konjugation auch die intermolekulare Aggregation eine wesentliche Rolle spielt. Zur Charakterisierung von PPV und seiner Derivate wurden die folgenden Experimente durchgeführt:

- **Infrarot-Absorption** (IR)
- **Raman-Streuung** (RM)
- **Optische Absorption** (UV-VIS)
- **Photolumineszenz-Emission und -Anregung** (PL bzw. PLA)
- **Photolumineszenz-Quantenausbeute** (PLQE)

Mittels in situ IR-Spektroskopie wurde der Konversionsprozeß des Präpolymers zu PPV im Detail untersucht und eine systematische Zuordnung der beobachteten Schwingungsmoden durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß PPV weitestgehend in *trans-cisoider* und nicht, wie bisher angenommen in *trans-transoider* Struktur vorliegt (siehe Abbildung 1.2a,b). Dadurch ist die Wiederholungseinheit auf der Polymerkette doppelt so groß, wie die chemische Grundeinheit. Prinzipiell

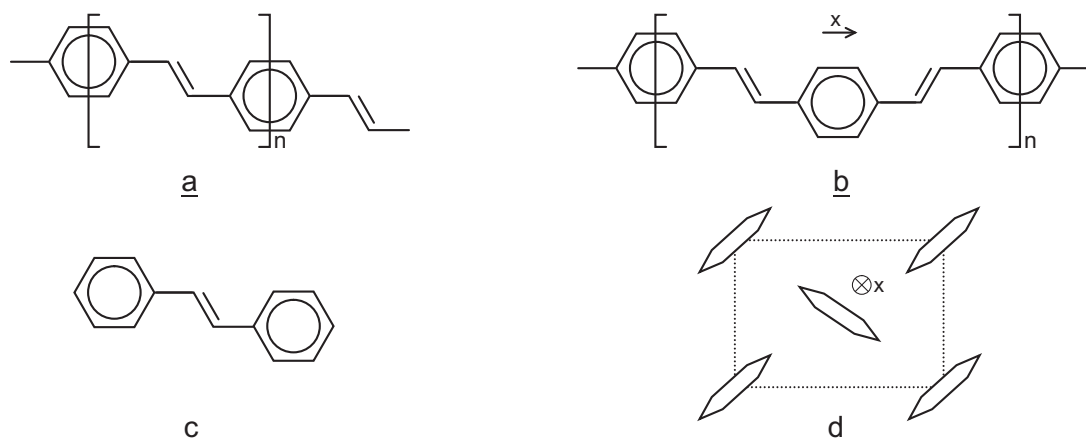


Abbildung 1.2: Die Struktur von PPV. a: Traditionelles Bild der trans-transoiden PPV-Kette. b: In der vorliegenden Arbeit für PPV vorgeschlagene trans-cisoidale Konformation (doppelt so große intramolekulare Wiederholungseinheit wie in a). c: Als Monomer für PPV wird t-Stilben (TSB) angesetzt, so daß sich die Polymerkette aus b als zick-zack Anordnung von pseudo-TSB-Einheiten interpretieren läßt und eine Helix darstellt. d: PPV-Ketten aggregieren in Fischgrät-Struktur.

bildet die PPV-Kette eine *Helix* und läßt sich als zick-zack-Anordnung von pseudo-TSB-Einheiten interpretieren. Das heißt, die effektive Konjugationslänge hat in etwa die Ausdehnung von *trans*-Stilben (TSB) (siehe Abbildung 1.2c). Diese Modellvorstellung ließ sich mittels RM-, UV-VIS- und PL-Spektren, die ebenfalls als Funktion der Konversionstemperatur aufgenommen wurden auch sehr gut bestätigen. Die bei einer weiteren thermischen Behandlung des Polymers auftretenden Änderungen in den Spektren können sehr gut mit der Aggregation der Polymerketten (Fischgrätstruktur) in Zusammenhang gebracht werden (siehe Abbildung 1.2d).

Mit der Hilfe eines einfachen molekularen Modells wurden unter Berücksichtigung der intra- und intermolekularen Geometrie (Symmetrie) des Polymers die beobachteten Energien und Intensitäten interpretiert und zugeordnet. Im Rahmen dieses Modells konnten sodann äußere Einflüsse, wie die Änderung in der Filmdicke, eine gezielte chemische Substitution der Polymerketten oder die Dotierung des Materials als *Manipulation des Aggregationsverhaltens* verstanden werden und nicht als *Vergrößerung oder Verkleinerung der Konjugationslänge*. Mit den gewonnenen Erkenntnissen ließen sich auf einer qualitativen Ebene auch die elektrischen Eigenschaften des Materials (Strom-Spannungs-Kennlinien, Stromtransienten und Impedanzspektren) besser als bisher verstehen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 werden, soweit wie nötig wichtige Grundlagen der molekularen Quantenphysik wiederholt. In Kapitel 3 wird das intra- und intermolekulare Modell für PPV entwickelt. Die experimentellen Methoden, der Konversionsprozess zu PPV und die weiteren PPV-Derivate werden in Kapitel 4 vorgestellt. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse präsentiert und deren Diskussion orientiert sich an dem in Kapitel 3 erarbeiteten molekularen Modell. Im letzten Kapitel erfolgt eine Zusammenfassung und im Anhang sind wichtige Daten und Tabellen zu finden.

In der vorliegenden Arbeit lehnt sich die Bezeichnung von Molekülen, soweit es geht, an die von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) empfohlenen Nomenklatur. Es wird also z.B. Benzen anstatt *Benzol*, Styren anstatt *Styrol* und Ethen anstatt *Ethylen* verwendet.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Intramolekulare Wechselwirkungen

Man denke sich ein beliebiges Molekül A wie z.B. Benzen in Abbildung 2.1. Es handelt sich hierbei um ein *Vielteilchensystem*, bestehend aus N_k Atomkernen und N_e Elektronen, also insgesamt $N = N_k + N_e$ Massen M_a mit Ladungen e_a an den Orten \vec{R}_a . Das Molekül wird durch die COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Partikeln aus denen es besteht zusammengehalten und sämtliche COULOMB-Energien im HAMILTON-Operator H_A des Moleküls berücksichtigt:

$$H_A = - \sum_a^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \partial_{\vec{R}_a}^2 + \frac{1}{2} \sum_{a \neq a'}^N e_a \phi_{\vec{R}_{a'}}(\vec{R}_a), \quad \phi_{\vec{R}_{a'}}(\vec{R}_a) = \frac{e'_a}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_a - \vec{R}_{a'}|}. \quad (2.1)$$

Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung $H_A \psi_A = E_A \psi_A$ liefert dann die Eigenfunktionen $\psi_A(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$ und die entsprechenden Energieeigenwerte E_A des HAMILTON-Operators, welche die möglichen Zustände, die das Molekül einnehmen kann, beschreiben. Da die Atomkerne schwerer sind als die Elektronen, bewegen sich Erstere langsamer als Letztere (10^{12} - 10^{14} Hz bzw. 10^{14} - 10^{16} Hz). Die Energien der Elektronen können dann in guter Näherung für ruhende Kerne berechnet und die ψ_A als Produkt eines Kern-Anteils $\chi_A^{mu}(\vec{R}_j)$ und eines elektronischen Anteils $\psi_A^m(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$ geschrieben werden, wobei die Kernpositionen \vec{R}_j in den elektronischen Eigenfunktionen den Charakter von Parametern besitzen. Diese Faktorisierung der Eigenfunktionen ist allgemein als BORN-OPPENHEIMER-Näherung bekannt [Bor27]. Ist H_A nicht explizit von der Zeit abhängig, kann auch der Zeitanteil ψ_A^t vom Ortsanteil absepariert werden und die Eigenfunktionen lauten:

$$\psi_A^{mu}(t) = \psi_A^m \chi_A^{mu} \psi_A^t = \psi_A^m \chi_A^{mu} e^{-(i/\hbar)E_A^{mu}t}. \quad (2.2)$$

E_A^{mu} sind die Energieeigenwerte von H_A , m bezeichnet den elektronischen Zustand, mu den dazugehörigen Schwingungszustand des Molekülgerüsts. Ist die Kopplung der Elektronenspins zu den Bewegungen der Elektronen und Kerne schwach, so können auch die Spineigenfunktionen φ^s von ψ_A absepariert werden. Zur Bestimmung der elektronischen Energieeigenwerte werden für die ψ_A^{mu} Linearkombinationen von Hybridorbitalen ψ_{sp} angesetzt, die selbst aus s- und p-Orbitalen zusammengesetzt sind. Die Kernbewegungen werden im Modell des quantenmechanischen harmonischen Oszillators behandelt.

Im Rahmen dieser quantenchemischen Modelle gelangt man zu wichtigen, universellen Bindungseigenschaften. So sind typische C–X Bindungslängen [Lax67]: $r_{\text{C-H}} \approx 1.1\text{\AA}$, $r_{\text{C-C}} \approx 1.45\text{--}1.55\text{\AA}$, $r_{\text{C=C}} \approx 1.30\text{--}1.40\text{\AA}$, $r_{\text{C}\equiv\text{C}} \approx 1.20\text{\AA}$, $r_{\text{C-O}} \approx 1.20\text{--}1.40\text{\AA}$, $r_{\text{C=O}} \approx 1.20\text{\AA}$. Anregungsenergien von Elektronen in solchen Bindungen liegen im Bereich von einigen eV [Lax67]: $E_{\text{C-H}}^m \approx 10\text{eV}$, $E_{\text{C-C}}^m \approx 9.5\text{eV}$, $E_{\text{C=C}}^m, E_{\text{C}\equiv\text{C}}^m \approx 6.7\text{--}7.5\text{eV}$. In Molekülen können je nach Beschaffenheit die elektronischen Anregungsenergien E^m allerdings weitaus niedrigere Werte aufweisen, etwa 2–6eV. Typische Schwingungsenergien (vibronische Energien) für Bindungsstreckung sind z.B. [Lax67]: $E_{\text{C-H}}^u \approx 365\text{meV}$, $E_{\text{C-C}}^u \approx 145\text{meV}$, $E_{\text{C=C}}^u \approx 205\text{meV}$, $E_{\text{C}\equiv\text{C}}^u \approx 260\text{meV}$, $E_{\text{C-O}}^u \approx 150\text{meV}$, $E_{\text{C=O}}^u \approx 210\text{meV}$ ($100\text{meV} \doteq 806.6\text{cm}^{-1}$). Außer Streckschwingungen können Moleküle auch periodische Bindungswinkeldeformationen ausführen.

Befindet sich nun das Molekül A in einem monochromatischen Strahlungsfeld $\vec{F}(\vec{r}) = -\partial_{\vec{r}}\phi_F(\vec{r})$, so können die Ladungen e_a von A durch das Feld derart verschoben werden, daß das Molekül vom augenblicklichen Zustand mu in einen neuen Zustand nv übergeht. Die Ladungsverschiebung im Molekül ist mit einem Dipolmoment verknüpft, das sich direkt aus der Ermittlung des Wechselwirkungspotentials V_{AF} zwischen Molekül und Strahlungsfeld ergibt:

$$\begin{aligned} V_{AF} &= \sum_a^N e_a \phi_F(\vec{R}_a) = \sum_a^N e_a \left(\phi_F(0) + \vec{R}_a \partial_{\vec{R}_a} \phi_F|_0 + \dots \right) \\ &= e_A \phi_F(0) - (\vec{\mu}_k + \vec{\mu}_e) \vec{F}(0) + \dots = e_A \phi_F(0) - \vec{\mu}_A \vec{F}(0) + \dots \quad , \end{aligned} \quad (2.3)$$

wobei um $\vec{R}_a = 0$ entwickelt wurde. Die Gesamtladung des Moleküls A ist e_A und das Gesamtdipolmoment wird durch $\vec{\mu}_A = \sum_a^N e_a \vec{R}_a$ dargestellt. $\vec{\mu}_k = \sum_j^{N_K} e_j \vec{R}_j$ und $\vec{\mu}_e = \sum_i^{N_e} e_i \vec{R}_i$ sind entsprechend die Dipolmomente des Kerngerüsts und der Elektronen. Im HAMILTON-Operator $H_{AF} = H_A + H_F + V_{AF}$ des Systems Molekül-Strahlungsfeld stellt V_{AF} nur eine kleine Störung dar, welche die energetische Lage E_A^{mu} der Zustände des Moleküls *nicht signifikant* beeinflussen soll. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Absorption (abs) und Emission (ems) von Photonen durch das Molekül ergeben sich dann aus der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für H_{AF} im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung [Cal78]:

$$w_{\text{abs}}^{(mu)(nv)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\vec{\mu}_A^{(mu)(nv)}|^2 N_\lambda \delta(E_A^{nv} - E_A^{mu} - \hbar\omega_\lambda), \quad (2.4)$$

$$w_{\text{ems}}^{(mu)(nv)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\vec{\mu}_A^{(mu)(nv)}|^2 (N_\lambda + 1) \delta(E_A^{nv} - E_A^{mu} + \hbar\omega_\lambda). \quad (2.5)$$

Es ist $\vec{\mu}_A^{(mu)(nv)} = \int \psi_A^{mu*} \vec{\mu}_A \psi_A^{nv} d\vec{R}$ das *Übergangsdipolmoment* für den Übergang $mu \rightarrow nv$ und N_λ ist die Anzahl der Photonen im Strahlungsfeld, $\hbar\omega_\lambda$ ihre Energie. Man beachte, daß in $\vec{\mu}_A$ und in den Eigenfunktionen ψ_A die elektronischen *und* die atomaren Beiträge enthalten sind.

Gleichung 2.4 beschreibt die Absorption von Photonen durch das Molekül (siehe Abbildung 2.1). Die Anregung des selben vom Zustand mu in den Zustand nv ($E_A^{mu} < E_A^{nv}$) findet nur dann statt, wenn $|\vec{\mu}_A^{(mu)(nv)}| \neq 0$ und $E_A^{nv} - E_A^{mu} = \hbar\omega_\lambda$ erfüllt sind, also im Falle von *Resonanz*, wobei $w_{\text{abs}}^{(mu)(nv)}$ proportional zur Anzahl N_λ der Photonen ist. Elektronen bewegen sich in Molekülen mit etwa $10^{16}\text{\AA}/\text{s}$, so daß die Verschiebung eines Elektrons über die Ausdehnung eines Moleküls einer typischen Größe von 10\AA etwa 10^{-15}s dauert. Setzt man die *Ausdehnung* eines Photons mit seiner Wellenlänge gleich, so ergibt sich mit der Lichtgeschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^{18}\text{\AA}/\text{s}$ für ein 3000\AA -Photon ($\doteq 4.13\text{eV}$) eine Zeit von 10^{-15}s , um einen Punkt im Raum zu passieren.

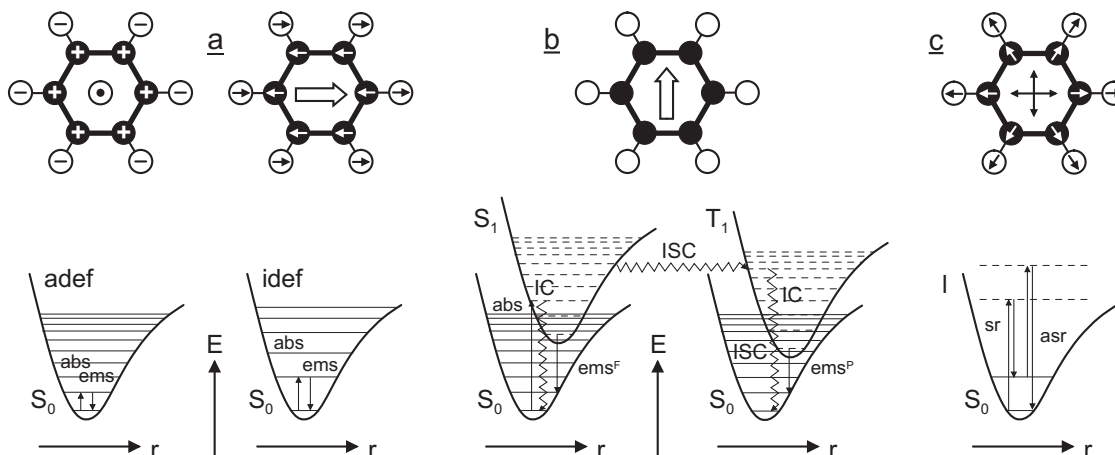


Abbildung 2.1: Vibronische und elektronische Zustände eines beliebigen Moleküls. Induzierte Dipolmomente = Pfeile in Molekülmitte, abs=Absorption, ems=Emission, r=Verschiebungsordinate der Atomkerne. a: Schwingungszustände: adeF=aus der Ebene des Moleküls (+ = oberhalb, - = unterhalb der Ebene), ideF=in der Ebene des Moleküls. b: Elektronische Singulett- (S_0 , S_1) und Triplet-Zustände (T_1) mit zugehörigen vibronischen Niveaus. IC=Innere Konversion innerhalb einer Mannigfaltigkeit; ISC=Interkombination zwischen Singulett- und Triplet-Mannigfaltigkeit. ems^F=Floureszenz, ems^P=Phosphoreszenz. c: Beteiligung vibronischer Zustände bei der RM-Streuung. I=virtuelle Zustände, sr=STOKES, asr=anti-STOKES. Die Molekülschwingungen bewirken eine periodische Änderung der molekularen Polarisierbarkeit.

Mit ultravioletter und sichtbarer Strahlung (UV-VIS: 1.8-6.5eV) lassen sich also elektronische Übergänge anregen. In analoger Weise stellt man fest, daß zur Anregung in Schwingungszustände mehr Zeit notwendig ist, denn molekulare Schwingungen haben Periodendauern von etwa 10^{-14} s. Damit muß die Wellenlänge der Photonen größer sein, etwa 30000\AA ($\cong 413\text{meV}$), weshalb man mit Infrarotstrahlung (IR: 50meV-1.2eV) molekulare Schwingungen anregen kann.

Gleichung 2.5 beschreibt die Emission eines Photons. Die strahlende Relaxation des Moleküls vom angeregten Zustand mu in den Zustand nv ($E_A^{mu} > E_A^{nv}$) findet nur dann statt, wenn $|\vec{\mu}_A^{(mu)(nv)}| \neq 0$ und für das emittierte Photon $\hbar\omega_\lambda = E_A^{mu} - E_A^{nv}$ erfüllt sind. $w_{\text{ems}}^{(mu)(nv)}$ besteht aus zwei Anteilen: einem ähnlich $w_{\text{abs}}^{(mu)(nv)}$, der proportional zur Anzahl N_λ der Photonen die stimulierte Emission beschreibt und einem zweiten, der unabhängig von der Photonenzahl die spontane Emission darstellt. Die elektronische *strahlende Rekombination* kann vom Singulett- oder Triplet-Zustand stattfinden (siehe Abbildung 2.1). Im ersten Fall nennt man sie *Floureszenz*, im zweiten Fall *Phosphoreszenz*. Die Lebensdauer von Singulett- bzw. Triplet-Zuständen und damit der Singulett- bzw. Triplet-Emission beträgt etwa 10^{-12} - 10^{-6} s bzw. 10^{-6} - 10^{-1} s.

Kurz nach der resonanten elektronischen Anregung des Moleküls werden die Kernpositionen im allgemeinen nicht der Gleichgewichtskonfiguration des angeregten Zustands entsprechen. Während des Prozesses der inneren Konversion (engl.: IC = internal conversion) relaxiert das Molekül über Schwingungszustände emissionslos in den Grundzustand oder in die Gleichgewichtslage des angeregten Zustands. Die unterschiedlichen Kernpositionen im Grundzustand und im angeregten Zustand werden durch die Verschiebung und Änderung der Krümmung der Energiekurven bezüglich der Kern-Koordinate r in Abbildung 2.1 deutlich gemacht. Damit hat

das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_A^{(mu)(nv)}$ bei Absorption und Emission unterschiedliche Werte, denn die beteiligten elektronisch-vibronischen Zustände $\psi^m \chi^{mu}$ und $\psi^n \chi^{nv}$ sind jeweils nicht die selben. Im Rahmen der BORN-OPPENHEIMER-Näherung (siehe Gleichung 2.2) können die χ zusammengefaßt werden zu den so genannten FRANCK-CONDON-Faktoren $|\chi^{mu} \chi^{nv}|^2$ [Fra25, Con28], welche die elektronischen Anregungen in Gleichungen 2.4, 2.5 modulieren. Da bei Absorption und Emission unterschiedliche vibronisch-elektronische Zustände involviert sind, gibt das elektronische Absorptionsspektrum die vibronische Struktur des angeregten Zustands und das elektronische Emissionsspektrum jene des Grundzustands wieder. Der energetische Abstand zwischen dem Maximum in der Absorption und dem Maximum in der Emission nennt man STOKES-Verschiebung.

Im angeregten elektronischen Zustand kann der Gesamt-Spin des Moleküls 0 oder 1 betragen. Im ersten Fall handelt es sich um einen Singulett- im zweiten Fall um ein Triplett-Zustand. Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Mannigfaltigkeit nennt man Interkombination (engl.: ISC = inter-system-crossing). Eine Änderung des Spins kann allerdings nur durch *Spin-Bahn-Kopplung* stattfinden, also durch *Vermischung* von Spin- und Ortskoordinaten.

Neben der *resonanten* Anregung von elektronischen Zuständen *induziert* das Strahlungsfeld mit der Frequenz ω_λ auf dem Molekül auch ein Dipolmoment $\vec{p}(\omega_\lambda)$. Das Molekül wirkt als (HERTZscher) Dipol und emittiert (streut) seinerseits Strahlung, vorwiegend mit der selben Frequenz ω_λ des eingestrahnten Feldes (RAYLEIGH-Streuung). Aufgrund der periodischen Deformationen des Kerngerüsts wird die von den schwingenden Elektronen gestreute Strahlung aber mit charakteristischen Schwingungsfrequenzen $\omega_u, \omega_v, \dots$ des Moleküls moduliert. Diesen Vorgang nennt man RAMAN-Streuung und die Energiedifferenz zwischen eingestrahlttem und gestreutem Licht entspricht gerade der Energie der beteiligten Molekülschwingungen u, v, \dots . In Abhängigkeit davon ob der Streuvorgang aus dem vibronischen Grundzustand oder aus einem angeregten vibronischen Zustand stattfindet, bezeichnet man die RAMAN-Übergänge als STOKES- bzw. als Anti-STOKES-Linien (siehe Abbildung 2.1). Während Absorptions- und Emissionsvorgänge Ein-Photon-Prozesse sind, handelt es sich bei der Streuung um einen Zwei-Photonen-Prozeß, denn es gibt ein eingestrahktes (monochromatisches) und ein gestreutes (polychromatisches) Feld. Streng physikalisch genommen findet *keine* Abfolge zweier Ein-Photon-Prozesse statt, es werden aber *virtuelle* Zwischenzustände zur Beschreibung eingeführt (siehe Abbildung 2.1). Quantenphysikalisch behandelt man Zwei-Photonen-Prozesse im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie zweiter Ordnung. Die sich daraus ergebende Übergangswahrscheinlichkeit für die Streuung unter der Beteiligung der Schwingung u lautet [Cal78]:

$$w_{sc}^{(u_0 u_1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{\alpha}_A^{(u_0 u_1)}|^2 N_\lambda \delta(E_A^{u_1} - E_A^{u_0} - \hbar(\omega_\lambda - \omega_{sc})). \quad (2.6)$$

Hier gilt $\hat{\alpha}_A^{(u_0 u_1)} = \int \chi_A^{u_0*} \hat{\alpha}_A \chi_A^{u_1} d\vec{R}$. Die Größe $\hat{\alpha}_A$ ist der Tensor der Polarisierbarkeit des Moleküls A . Sie vermittelt zwischen den Übergangsdipolmomenten einfallender und gestreuter Strahlung und verknüpft den induzierten Dipol über $\vec{p} = \hat{\alpha} \vec{F}$ mit dem eingestrahkten Feld. Der vibronische Übergang des Moleküls vom Zustand u_0 in den Zustand u_1 ($E_A^{u_1} > E_A^{u_0}$) findet nur dann statt, wenn $|\hat{\alpha}_A^{(u_0 u_1)}| \neq 0$ und $\hbar(\omega_\lambda - \omega_{sc}) = E_A^{u_1} - E_A^{u_0}$ erfüllt sind.

2.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Stellt man sich nun das Molekül A im Abstand \vec{r}_{AB} eines zweiten (identischen) Moleküls B vor, dann befinden sich konkreterweise alle Partikel a von A im COULOMB-Feld aller Partikel b von B und umgekehrt. Die potentielle Energie V_{AB} der Ladungsverteilung der e_a innerhalb des elektrischen Feldes $\vec{F}_B(\vec{r}) = -\partial_{\vec{r}}\phi_B(\vec{r})$ der Ladungsverteilung der e_b lautet dann analog zu Gleichung 2.3:

$$\begin{aligned} V_{AB} &= \sum_a^N e_a \phi_B(\vec{R}_a) = \sum_a^N e_a \left(\phi_B(0) + \vec{R}_a \partial_{\vec{R}_a} \phi_B|_0 + \dots \right) \\ &= e_A \phi_B(0) - (\vec{\mu}_k + \vec{\mu}_e) \vec{F}_B(0) + \dots = e_A \phi_B(0) - \vec{\mu}_A \vec{F}_B(0) + \dots \quad . \end{aligned} \quad (2.7)$$

Das Molekül B wird also eine Verschiebung der Ladungen e_a auf A bewirken und Multipole induzieren, die wiederum die Positionen der Ladungen e_b auf B beeinflussen werden. Entwickelt man das Potential $\phi_B(\vec{r})$ des Moleküls B in einer Multipolsumme und setzt dies in Gleichung 2.7 ein, dann ergibt sich die intermolekulare Wechselwirkung V_{AB} für das Molekülpaar AB zu:

$$\begin{aligned} V_{AB} &= e_A \phi_B - \vec{\mu}_A \vec{F}_B + \dots \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e_A e_B}{r_{AB}} - \frac{e_A \vec{\mu}_B \vec{r}_{AB} - e_B \vec{\mu}_A \vec{r}_{AB}}{r_{AB}^3} + \frac{\vec{\mu}_A \vec{\mu}_B r_{AB}^2 - 3(\vec{\mu}_A \vec{r}_{AB})(\vec{\mu}_B \vec{r}_{AB})}{r_{AB}^5} + \dots \right), \end{aligned} \quad (2.8)$$

Die HAMILTON-Funktion des Molekülpaars, auch *Dimer* genannt, im Grundzustand ist dann gegeben durch $H_{AB} = H_A + H_B + V_{AB}$ und die Eigenfunktionen werden als $\psi_{AB}^{00} = \psi_A^0 \psi_B^0$ angesetzt. Um ein möglichst vollständiges Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen zu erlangen, ist es notwendig, die SCHRÖDINGER-Gleichung in zweiter Ordnung Störungstheorie zu lösen, also Eigenfunktionen in erster Ordnung zu berücksichtigen. Die Grundzustandseigenfunktionen lauten dann $\psi_{AB}^0 = \psi_{AB}^{00} - \sum_{m \neq n} c_{AB}^{mn} \psi_{AB}^{mn}$, was bedeutet, daß auch angeregte Mischzustände wie $\psi_{AB}^{mn} = \psi_A^m \psi_B^n$ in Betracht kommen. Die Auswertung ergibt die Grundzustandsenergie des Dimers (siehe STONE [Sto96]):

$$E^0 = E_{AB}^0 + \overbrace{C_{AB}^0 - D_{AB}^0}^{W_{AB}^0}. \quad (2.9)$$

Der erste Energieterm repräsentiert die Summe der Grundzustandsenergien der isolierten Moleküle, also $E_{AB}^0 = E_A^0 + E_B^0$, und W_{AB}^0 besteht aus einem COULOMB-Term C_{AB}^0 (1. Ordnung) und einem *dispersiven* Energieterm D_{AB}^0 (2. Ordnung) (VAN DER WAALS-Wechselwirkung). Für neutrale Moleküle ($e_A = e_B = 0$) ohne permanentem Dipolmoment ist der erste führende COULOMB-Term die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung (in Gleichung 2.8 gerade nicht mehr aufgeführt). In diesem werden nur die Grundzustände der Moleküle berücksichtigt. Die entsprechende Energie zwischen den neutralen Molekülen ist in der Regel nur einige meV groß und daher sehr klein, doch bestimmt oft die Winkelabhängigkeit der Quadrupol-Quadrupol-Kopplung in C_{AB}^0 stärker als alle anderen Wechselwirkungen die intermolekulare Struktur, wie z.B. die Fischgrät-Struktur in Molekül-Kristallen (siehe z.B. STONE [Sto96]).

Im dispersiven Term D_{AB}^0 werden auch angeregte Zustände berücksichtigt, also vom Gleichgewicht abweichende Ladungsverteilungen auf A und B . Solche fluktuierende Ladungsdichten existieren stets und äußern sich durch *momentane* Dipole $\vec{\mu}_A$ und $\vec{\mu}_B$. Dann ist der führende Term

durch den dritten Summanden aus Gleichung 2.8 gegeben, wobei weiterhin neutrale Moleküle vorausgesetzt werden. In guter Näherung gilt nach STONE [Sto96] für D_{AB}^0 (siehe auch [Lon30]):

$$D_{AB}^0 \approx c_{\alpha\alpha}^0 \frac{\alpha_A^0 \alpha_B^0}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_{AB}^6}. \quad (2.10)$$

In $c_{\alpha\alpha}$ wird die geometrische Anordnung der Moleküle und ihre Ionisationsenergien berücksichtigt. α^0 ist die mittlere statische Polarisierbarkeit des Grundzustandes. Der Energieterm D_{AB}^0 hat immer ein negatives Vorzeichen und beschreibt aus diesem Grunde eine (anziehende) intermolekulare Bindung in Festkörpern.

Befindet sich nun das Dimer AB in einem monochromatischen Strahlungsfeld $\vec{F}(\vec{r}) = -\partial_{\vec{r}}\phi_F(\vec{r})$, so sei wie in Abschnitt 2.1 die Wechselwirkung des Molekülensembles AB mit dem Strahlungsfeld V_{ABF} nur eine kleine Störung, welche die Übergänge zwischen den Zuständen des Molekülpaars vermittele, ihre energetischen Lage dennoch nicht signifikant beeinflusse. Die HAMILTON-Funktion des angeregten Dimers lautet $H_{ABF} = H_{AB} + V_{ABF}$. Die angeregten Zustände des Dimers sind gegeben durch $\psi_{AB}^{m0} = \psi_A^m \psi_B^0$ oder $\psi_{AB}^{0n} = \psi_A^0 \psi_B^n$, wobei sich die Anregung m oder n auf A oder auf B befindet. Da man zwischen den beiden identischen Molekülen A und B nicht unterscheiden kann, lauten die Eigenfunktionen des angeregten Dimers in erster Ordnung Störungstheorie $\psi_{AB}^{m\pm} = (\psi_{AB}^{m0} \pm \psi_{AB}^{0m}) + \sum_{n \neq m} c_{AB}^n (\psi_{AB}^{n0} \pm \psi_{AB}^{0n})$. Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung zu H_{ABF} ergibt dann die Energie des angeregten Dimers zu:

$$E^{m\pm} = E_{AB}^0 + E_{AB}^m + \varepsilon_{AB}^{m\pm} + \overbrace{C_{AB}^m - D_{AB}^m}^{W_{AB}^m}. \quad (2.11)$$

Die ersten beiden Energieterme sind jeweils die Summen der Energien der Grundzustände $E_{AB}^0 = E_A^0 + E_B^0$ und der angeregten Zustände $E_{AB}^m = E_A^m + E_B^m$ der isolierten Moleküle. W_{AB}^m ist die VAN DER WAALS-Energie im angeregten Zustand und besteht wie W_{AB}^0 aus einem COULOMB-Term C_{AB}^m und einem dispersiven Beitrag D_{AB}^m . Die intermolekularen Wechselwirkungen finden nun zwischen den durch das Feld angeregten Übergangsdipolmomenten und induzierten Dipolen statt, wobei weiterhin angenommen wird, daß A und B neutral sind ($e_A = e_B = 0$) und keinen permanenten Dipol besitzen. Der Energieterm $\varepsilon_{AB}^{m\pm}$ repräsentiert die Dipol-Dipol-Wechselwirkung aus Gleichung 2.8 zwischen den Übergangsdipolmomenten $\vec{\mu}_A^m$ und $\vec{\mu}_B^m$ und lautet:

$$\varepsilon_{AB}^{m\pm} = \frac{\mu_A^m \mu_B^m}{4\pi\epsilon_0 (r_{AB}^m)^3} (\cos \alpha_{AB}^m - 3 \cos \beta_A^m \cos \beta_B^m), \quad (2.12)$$

wobei die Winkel definiert sind durch: $\alpha_{AB}^m = \angle(\vec{\mu}_A^m, \vec{\mu}_B^m)$, $\beta_A^m = \angle(\vec{\mu}_A^m, \vec{r}_{AB}^m)$ und $\beta_B^m = \angle(\vec{\mu}_B^m, \vec{r}_{AB}^m)$. Betrag und Vorzeichen von $\varepsilon_{AB}^{m\pm}$ hängen von der intermolekularen Geometrie und somit von der relativen Orientierung der Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_A^m$ und $\vec{\mu}_B^m$ ab. Das Gesamt-Übergangsdipolmoment in die Zustände der Energie ε^{m+} und ε^{m-} ergibt sich *additiv* bzw. *subtraktiv* aus den Übergangsdipolmomenten der einzelnen Moleküle zu:

$$\vec{\mu}_{AB}^{m\pm} = \vec{\mu}_A^m \pm \vec{\mu}_B^m. \quad (2.13)$$

DAVYDOV formulierte als erster den durch $\varepsilon_{AB}^{m\pm}$ beschriebenen Resonanzeffekt zwischen gleichartigen Molekülen und entwickelte das Konzept des *molekularen Exzitons* [Dav71] (siehe auch

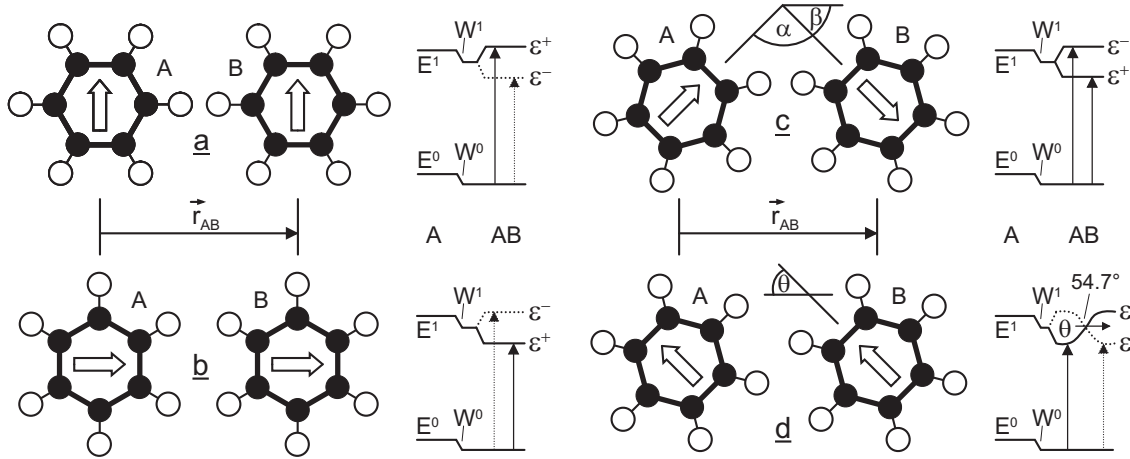


Abbildung 2.2: Elektronischen Zustände ausgewählter Dimer-Geometrien. Die Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_A$ und $\vec{\mu}_B$ werden durch große Pfeile repräsentiert und der intermolekulare Abstand durch den Vektor \vec{r}_{AB} . E^0 und E^1 bezeichnen die Energien des Grundzustandes bzw. des angeregten Zustandes der isolierten Moleküle und W^0 und W^1 die entsprechenden VAN DER WAALS-Energien im aggregierten Zustand. Die ϵ^\pm stellen die Energien dar, die sich aus der Dipol-Dipol-Kopplung der Übergangsdipolmomente der beiden Moleküle ergeben (DAVYDOV-Splitting). **a:** Parallel, Seite an Seite angeordnete Übergangsdipolmomente. Der Zustand (+, $\uparrow\uparrow$) ergibt sich wenn beide Dipole in die selbe Richtung zeigen, (–, $\uparrow\downarrow$) wenn sie entgegengesetzt orientiert sind. Ein elektrisches Feld kann nur in den Zustand (+) anregen. Dieser ist senkrecht zu \vec{r}_{AB} polarisiert. **b:** Die Übergangsdipolmomente sind in Reihe angeordnet (+, $\rightarrow\rightarrow$), (–, $\rightarrow\leftarrow$). Ein elektrisches Feld kann nur in den Zustand (+) anregen und der Übergang ist parallel zu \vec{r}_{AB} polarisiert. **c:** Anordnung in zick-zack-Geometrie. Nun sind beide Zustände (+, $\nearrow\searrow$) und (–, $\nearrow\swarrow$) durch ein elektrisches Feld anregbar. (+) ist parallel und (–) ist senkrecht zu \vec{r}_{AB} polarisiert. **d:** Geneigte, parallele Geometrie. Hier sind **a** und **b** enthalten für $\theta = 90^\circ$ bzw. $\theta = 0^\circ$. Die Polarisation von (+, $\nearrow\searrow$) bezüglich \vec{r}_{AB} ist durch den Winkel θ gegeben.

[Dav48]). In Abbildung 2.2 sind einige wichtige Dipol-Dipol-Geometrien anschaulich dargestellt. Die Dimerbildung (generell die Aggregation) führt über die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen W_{AB}^0 und W_{AB}^m immer zu einer Erniedrigung der Energie des Grundzustandes bzw. des angeregten Zustandes im Vergleich zum isolierten Molekül. Neben diesen *bathochromen* Energieverschiebungen erfährt im Dimer der angeregte Zustand eine Aufspaltung in zwei neue Zustände, die als DAVYDOV-Splitting bekannt ist. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in diese beiden Zustände hängen gemäß Gleichungen 2.4 und 2.5 vom Quadrat der Übergangsdipolmomente ab, so daß sich für die beiden Übergänge aus Gleichung 2.13

$$w^{m\pm} \sim (1 \pm \cos \alpha^m)(\mu^m)^2 \quad (2.14)$$

ergibt. Es wurde hierbei $\mu^m = \mu_A^m = \mu_B^m$ und $\alpha^m = \alpha_{AB}^m$ gesetzt. Sieht man von der DAVYDOV-Aufspaltung ab, also von der Wechselwirkung identischer Übergangsdipolmomente auf den benachbarten Molekülen des Dimers, so kann auch eine Kopplung zwischen einem resonant angeregten Übergangsdipolmoment z.B. auf Molekül A mit einem nichtresonant induzierten Polarisationsdipolmoment auf Molekül B von Bedeutung sein. Dieser Effekt wird unter Berücksichtigung der Eigenfunktionen in erster Ordnung, also durch die *Mischung* unterschiedlicher Zustände beschrieben. Er kann zu drastischen Reorganisationen der Übergangs-

wahrscheinlichkeiten führen. Die Gesamt-Übergangswahrscheinlichkeit z.B. für Molekül A in den Zustand m im Dimer AB wird durch die Zustände n auf B beeinflusst und ergibt sich nach TINOCO und RHODES zu der folgenden Beziehung [Tin60, Rho61]:

$$w_A^m \sim \left(1 - b \sum_{n \neq m} \frac{E_B^n}{(E_B^n)^2 - (E_A^m)^2} \frac{(\mu_B^n)^2 \cos \alpha_{AB}^{mn}}{(r_{AB}^{mn})^3} (\cos \alpha_{AB}^{mn} - 3 \cos \beta_A^m \cos \beta_B^n) \right) E_A^m (\mu_A^m)^2. \quad (2.15)$$

Es bedeuten $\alpha_{AB}^{mn} = \angle(\vec{\mu}_A^m, \vec{\mu}_B^n)$ und $\beta_A^m = \angle(\vec{\mu}_A^m, \vec{r}_{AB}^{mn})$, $\beta_B^n = \angle(\vec{\mu}_B^n, \vec{r}_{AB}^{mn})$ und b ist eine Konstante. \vec{r}_{AB}^{mn} ist der Abstandsvektor zwischen Molekül A (im Zustand m) und Molekül B (im Zustand n). Photophysikalisch beschreibt Gleichung 2.15 korrelierte *Hypo-* und *Hyperchromie*, also den Intensitätsaustausch zwischen Dipolübergängen aufgrund von intermolekularer Aggregation (hier Dimerbildung). Der Betrag des Intensitätsübertrags ist davon abhängig, wie weit E_A^m und E_B^n auseinander liegen, welchen Betrag μ_A^m bzw. μ_B^n besitzen und welche intermolekulare Geometrie vorherrscht. Man beachte, daß in dieser Näherung die Übergangswahrscheinlichkeit auch vom intermolekularen Abstand r_{AB} abhängt.

2.3 Molekülsymmetrie und Auswahlregeln

Die HAMILTON-Funktion H_A und die entsprechenden Eigenfunktionen ψ_A^m eines beliebigen Moleküls A repräsentieren sein Energiespektrum E_A^m . Operatoren S , welche Symmetrieoperationen wie die Identität I , Drehungen $C_x(\varphi)$ um Winkel φ und um Achsen x , Spiegelungen an Ebenen σ oder die Inversion i bewirken und H_A in sich selbst überführen, werden auch mit H_A vertauschen. Damit bilden die Eigenfunktionen $S\psi_A^m$ ebenfalls eine Basis für H_A und die SCHRÖDINGER-Gleichung lautet in diesem Fall:

$$S(H_A\psi_A^m) = S(E_A^m\psi_A^m) \Rightarrow H_A(S\psi_A^m) = E_A^m(S\psi_A^m). \quad (2.16)$$

Daraus folgt, daß die Eigenfunktionen ψ_A^m entweder symmetrisch oder antisymmetrisch gegenüber den Koordinaten \vec{R} sein *müssen*. In den letzten Abschnitten wurde festgestellt, daß die Wahrscheinlichkeit für vibronische oder elektronische Übergänge von Integralen (Matrixelementen) der Form $\int \psi_A^{m*} M_A \psi_A^n d\vec{R}$ abhängen (m sei z.B. der Anfangs-, n der Endzustand und M_A eine beliebige *Observable* wie z.B. $\vec{\mu}_A$ oder $\hat{\alpha}_A$). Da die Funktionen ψ_A^m , M_A , ψ_A^n des Integranden nun nur symmetrisch oder antisymmetrisch sein können, wird dieser ebenfalls symmetrisch oder antisymmetrisch sein. Nur im ersten Fall wird das Integral von Null verschieden sein. Kennt man also die Symmetrie der Eigenfunktionen und der Observablen für ein Molekül, so kann man feststellen, welche Übergänge *erlaubt* oder *nicht erlaubt* sind: man kann die *Auswahlregeln* aufstellen [Eng92, Rei94].

Kapitel 3

Intra- und intermolekulares Modell für PPV

3.1 Molekulare Geometrie von PPV

Das Präpolymer des PPV liegt weitestgehend *syndiotaktisch* vor, was bedeutet, daß die benachbarten, lösungsvermittelnden Substituenten des Präkursors sich auf entgegengesetzten Seiten der Polymerkette befinden. Dieser Umstand bewirkt, daß PPV in *trans-cisoider* Form aus dem Präpolymer entsteht [Her97a, Her99]. In der vorliegenden Arbeit wird angenommen, daß eine Isomerisierung in eine *trans-transoide* Konformation nicht stattfindet. Theoretische Untersuchungen sagen keinen signifikanten energetischen Unterschied zwischen *trans-cisoider* und *trans-transoider* Struktur vorher [Hon01], so daß die intramolekularen Wirkungsdomänen der Elektronen und der Gerüstschwingungen in PPV offenbar nicht sehr weit ausgedehnt sind. Die Ergebnisse von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an konjugierten Oligomeren unterschiedlicher Länge bekräftigen einen zwischen den aromatischen Untereinheiten stark unterdrückten *Elektronentransfer* und die *Lokalisierung* der mechanischen Deformationen des Kerngerüsts auf diesen Einheiten [Hern94], [Zer96]. In der vorliegenden Arbeit werden erstmals diese Erkenntnisse auf das Polymer PPV übertragen.

Die *chemische* Wiederholungseinheit von PPV enthält eine Phenylen- (*P*) und eine Vinyleneinheit (*V*). In der *trans-transoiden* Polymerkette ist dies auch die intramolekulare Einheitszelle, also auch die *physikalische* Wiederholungseinheit. In idealer *trans-cisoider* Konformation beschreibt die Polymerkette des PPV allerdings eine 180°-Helix mit einer intramolekularen Einheitszelle, die aus 2*P* und 2*V* besteht und damit doppelt so groß ist wie die traditionell angesetzte Wiederholungseinheit. In Abbildung 3.1 ist die vorgeschlagene Geometrie für PPV dargestellt. Man bemerke die durch die Bindungslängen deutlich werdende DEWAR-Struktur der *P*-Einheiten. Aufgrund der Lokalisation der Schwingungen auf *P* und *V* erweist es sich als zweckmäßig, beide Einheiten getrennt zu behandeln und dazu vergleichbar kleine Moleküle wie z.B. *p*-Xylylen, *p*-Ethylbenzen oder *p*-Dichlormethylbenzen bzw. Ethen, Buten, *t*-Butadien oder *t*-Dichlorethen als Referenz heranzuziehen. Da weiterhin der Elektronentransfer zwischen den *P*-Einheiten eher gering ist, bietet es sich an, bezüglich des Elektronensystems

die PPV-Kette ebenfalls in molekulare Fragmente aufzuteilen. In dem hier untersuchten Energiebereich der ultravioletten und sichtbaren Strahlung werden die elektronischen Übergänge im wesentlichen den *P*-Einheiten zugeordnet werden, denn die Anregungsenergie der *V*-Doppelbindungen liegt weitaus höher ($\geq 7\text{eV}$). Allerdings wirkt *V* als kleine mechanische Störung der elektronischen *P*-Übergänge und legt die Geometrie bestimmter Ladungsverschiebungen, also die der Übergangsdipolmomente fest. Als kleinste elektronische Einheit von PPV erweist sich daher *trans*-Stilben (TSB) als geeignet. Für PPV wird angenommen, daß höherenergetische Übergänge stärker auf den einzelnen Phenylenringen lokalisiert sind, niederenergetische Anregungen schwach delokalisieren und in etwa die Ausdehnung von TSB besitzen. Die Wiederholungseinheit auf der PPV-Kette stellt dann ein *Dimer AB* dar, bestehend aus zwei pseudo-TSB-Einheiten *A* und *B* in zick-zack Anordnung und die PPV-Kette selbst wird als eine Aneinanderreihung solcher Dimere angesehen (siehe Abbildung 3.1).

Die Symmetrieelemente der PPV-Polymerkette werden im Rahmen der Gruppentheorie gefunden. Für die Bestimmung der Schwingungsmoden ist es sinnvoll, die *P*-Einheit mit ihren zwei *V*-Substituenten der Symmetrie C_{2v} zuzuordnen, während die *V*-Einheit mit ihren zwei *P*-Substituenten zur C_{2h} Symmetriegruppe gehört (siehe Abbildung 3.1). Die Einheit *P* besteht also aus 4 H- und 6 C-Atomen und zwei nicht weiter zu spezifizierenden, starr angenommenen, spiegelsymmetrisch zueinander angeordneten, schweren Gruppen und die Einheit *V* aus 2 H- und 2 C-Atomen und zwei nicht weiter zu spezifizierenden, starr angenommenen, äquivalenten schweren Gruppen. Damit führt eine sorgfältige Symmetrieanalyse zu den folgenden Schwingungsmoden (siehe Anhang A): für *P*: $11a_1 + 5a_2 + 10b_1 + 4b_2$ und für *V*: $5a_g + 2a_u + 1b_g + 4b_u$. Für *P* transformiert das Dipolmoment wie a_1, b_1 und b_2 und die Polarisierbarkeit wie a_1, a_2, b_1 und b_2 (siehe Anhang A). Man erwartet also 25 IR-aktive und 30 RM-aktive Schwingungen, wobei einige sowohl IR- wie auch RM-aktiv sein können. Für *V* gilt das *Ausschließungsprinzip*. Weil das Dipolmoment wie a_u und b_u transformiert und die Polarisierbarkeit wie a_g und b_g (siehe Anhang A), werden die 6 *u*-Schwingungen nur IR-aktiv und die 6 *g*-Schwingungen nur RM-aktiv sein.

Bezüglich der elektronischen Struktur des PPV wird auf der Arbeit von DYCK und MCCLURE zur Struktur von TSB aufgebaut [Dyc62] und ein Schritt weiter in Richtung *TSB-Polymer* gegangen. In der genannten Referenz wird die elektronische Struktur von TSB aus den elektronischen Daten von Toluol und Ethen abgeleitet (siehe Anhang A). Dabei wird Toluol und Ethen der Symmetriegruppe D_{2h} zugeordnet, die selbe wie auch TSB besitzt. Das Dimer in PPV besteht aus zwei pseudo-TSB-Einheiten in zick-zack Anordnung, so daß die entsprechende Symmetrie C_{2v} ist. Der elektronische Grundzustand ist totalsymmetrisch (A_1), die angeregten Zustände haben B_1 - oder A_1 -Symmetrie. Singulett-Zustände $^1B_1, ^1A_1$ haben Spin 0 und Triplett-Zustände $^3B_1, ^3A_1$ Spin 1.

Die bisherige Behandlung ist natürlich nur für die isolierte Polymerkette zulässig. Die Aggregation der PPV-Ketten vollzieht sich in einer so genannten Fischgrät-Struktur [Gra86], [Bra87] (siehe Abbildung 3.1) und diese Änderung der intermolekularen Geometrie hat *signifikante* Auswirkungen auf die beobachteten optischen und elektrischen Eigenschaften des PPV, insbesondere auf die Übergangswahrscheinlichkeiten. Während der Abstand zwischen den *P*- und *V*-Einheiten auf der Polymerkette konstant ist, also in der intramolekularen Einheitszelle zwi-

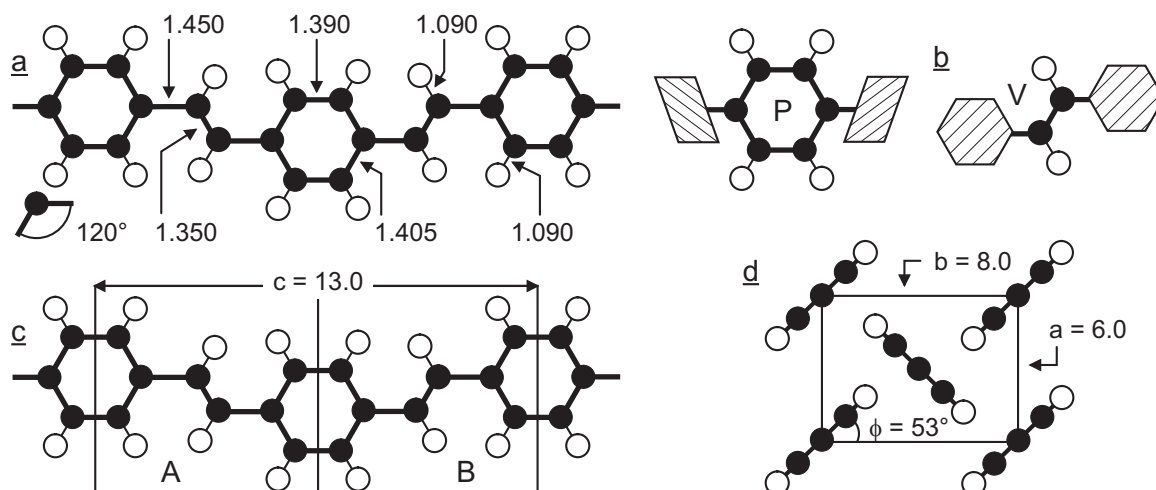


Abbildung 3.1: Molekulare Struktur von PPV (Längen in Å). a: Ausschnitt einer PPV-Kette mit den durchschnittlichen geometrischen Maßen. Man bemerke die etwas größeren Bindungslängen der p-Kohlenstoffe der Phenylen Einheit zu ihren Nachbaratomen auf dem Ring, womit eine leichte DEWAR-Struktur der Phenylenringe deutlich wird. b: Bezüglich der Schwingungen des molekularen Gerüsts können Phenylen (P) und Vinylen (V) getrennt behandelt werden. Die Symmetriegruppen für P und V sind entsprechend C_{2v} und C_{2h} . Als kleinste elektronische Untereinheit wird trans-Stilbene (TSB) mit der Symmetrie D_{2h} angesetzt. c: Zwei pseudo-TSB-Einheiten A und B in zick-zack-Anordnung bilden die intramolekulare Einheitszelle AB (Symmetrie C_{2v}), auch Dimer genannt, des PPV. d: Die Polymerketten aggregieren in Fischgrät-Struktur. Die angegebenen geometrischen Maße sind der Literatur entnommen [Gra86, Bra87, Che90, Cor95].

schen den zwei Stilbenoiden A und B ca. 6.5\AA beträgt, ist der Abstand zwischen den Polymerketten im Prinzip *beliebig* veränderbar. Sind die Polymerketten und damit die Dimere weit voneinander entfernt, so können sie als isoliert betrachtet werden, sind sie aggregiert, müssen intermolekulare Wechselwirkungen in besonderem Maße berücksichtigt werden.

3.2 Vibronen in PPV

Bei den periodischen, mechanischen Deformationen in einem molekularen Festkörper unterscheidet man grundsätzlich zwischen intramolekularen Schwingungen des Molekülgerüsts, den so genannten *Vibronen*, und relativen intermolekularen Lageänderungen zwischen benachbarten Molekülen, den so genannten *Phononen*. Zweckmäßigerweise führt man Normalkoordinaten Q ein, die jeweils die periodische Abweichungen der Atom- und Molekül-Positionen von der Gleichgewichtslage mit gleicher Frequenz zusammenfassen. Bei Vibronen kann man diese Q einteilen in Bindungsdehnungen oder -streckungen (str) und Winkeldeformationen. Letztere lassen sich weiter unterscheiden nach Schwingungen parallel zur Ebene des Moleküls (in der Ebene: *idef*) und solche senkrecht zur Ebene desselben (aus der Ebene: *adef*). Bei Phononen sind die entsprechenden Schwingungen periodische Abstandsänderungen, Versetzungen und Rotationen der als starr angesetzten Moleküle gegeneinander. Die Schwingungsfrequenzen und damit die Schwingungsenergien ermittelt man im Modell des quantenmechanischen harmonischen Oszillators. Die

Lösung der entsprechenden SCHRÖDINGER-Gleichung ergibt:

$$E^u(Q) = \hbar\omega^u \left(u + \frac{1}{2}\right), \quad u = 0, 1, 2, \dots \quad (3.1)$$

$$\chi^u(Q) = A^u H^u(Q, \omega^u) e^{-\omega^u Q^2/2}. \quad (3.2)$$

A^u sind Normierungskonstanten und die $H^u(Q) \sim Q^u$ in den Schwingungseigenfunktionen $\chi(Q)$ aus der BORN-OPPENHEIMER Näherung (Gleichung 2.3) sind die HERMITE-Polynome u -ten Grades. Die u bezeichnen die Energieniveaus. Für die Schwingungsfrequenzen ν gilt näherungsweise:

$$\omega = 2\pi\nu \sim (\sqrt{m_{\text{red}}})^{-1}, \quad (3.3)$$

wobei m_{red} in erster Näherung die reduzierte Masse der gegeneinander schwingenden Massen darstellt. Man sieht in den Gleichungen 3.1 und 3.2 deutlich, daß jede Schwingungsmode Q ein Energiespektrum und einen kompletten Satz von Eigenfunktionen besitzt. Es gilt generell $\omega_{\text{adef}} < \omega_{\text{idf}} < \omega_{\text{str}}$. In der Regel besitzen Phononen kleinere Energien als Vibronen, so daß die Kopplung zwischen ihnen als klein angesehen werden kann.

Die Übergangswahrscheinlichkeit für die Anregung einer beliebigen Schwingungsmode ($0 \rightarrow u$) ist nach Abschnitt 2.1 proportional zum Term $\bar{\mu}_k^{0u} = |\int \chi^{0*}(\vec{\mu}_k) \chi^u d\vec{R}|^2$ und für die Streuung proportional zu $\alpha^{0u} = |\int \chi^{0*}(\hat{\alpha}) \chi^u d\vec{R}|^2$. Zweckmäßigerweise werden $\vec{\mu}_k$ und $\hat{\alpha}$ bezüglich der interessierenden Koordinate Q entwickelt, so daß man

$$\vec{\mu}_k(Q) = (\partial_Q \vec{\mu}_k)_0 Q + O(Q^2), \quad (3.4)$$

$$\hat{\alpha}(Q) = (\partial_Q \hat{\alpha})_0 Q + O(Q^2) \quad (3.5)$$

erhält. Das Übergangsdipolmoment $\bar{\mu}_k^{0u}$ ist nur dann von Null verschieden, wenn der Integrand eine symmetrische Funktion darstellt (siehe Abschnitt 2.3). Die Eigenfunktionen $\chi^u(Q) \sim Q^u$ sind für $u = 0, 2, 4, \dots$ symmetrisch und für $u = 1, 3, 5, \dots$ besitzen sie die Symmetrie von Q . $\vec{\mu}(Q) \sim Q$ besitzt ebenfalls die Symmetrie von Q , vorausgesetzt, daß auch $\partial_Q \vec{\mu}_k \neq 0$ gilt. Letztere Bedingung steht mit der Symmetrie des Moleküls, hier der P - oder V -Einheiten, im direkten Zusammenhang. Ähnlich kann bezüglich der Polarisierbarkeit $\hat{\alpha}$ argumentiert werden (siehe z.B. [Her45]). Die aus der Symmetrie folgenden, zu erwartenden Schwingungsmoden der P - oder V -Einheiten des PPV wurden bereits im letzten Abschnitt ermittelt. Weitere, wichtige Faktoren, welche die Schwingungsfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten der Kerngerüstschwingungen beeinflussen, sind die beweglichen Elektronen in den Doppelbindungen, die intermolekulare Aggregation in Fischgrät-Geometrie und Terme zweiter Ordnung in den Gleichungen 3.4 und 3.5.

In Abbildung 3.2 sind die genannten Phänomene für PPV qualitativ dargestellt. In der Gleichgewichtslage entspricht die Ladungsverteilung auf der P -Einheit der PPV-Kette, wie oben bereits angemerkt, einer schwachen DEWAR-Struktur und man erahnt die hiermit verbundene unterdrückte Ladungsbeweglichkeit entlang der Polymerkette. Die Elektronen werden dennoch mehr oder weniger bestimmten Kernbewegungen folgen können, so daß an den intramolekularen Schwingungen auch die Elektronen beteiligt sind. z.B. ist für Benzen die positive Gleichgewichtsladung auf den H-Atomen etwa $0.12e$ und auf den H-Atomen von Ethen $0.13e$ [Gus84].

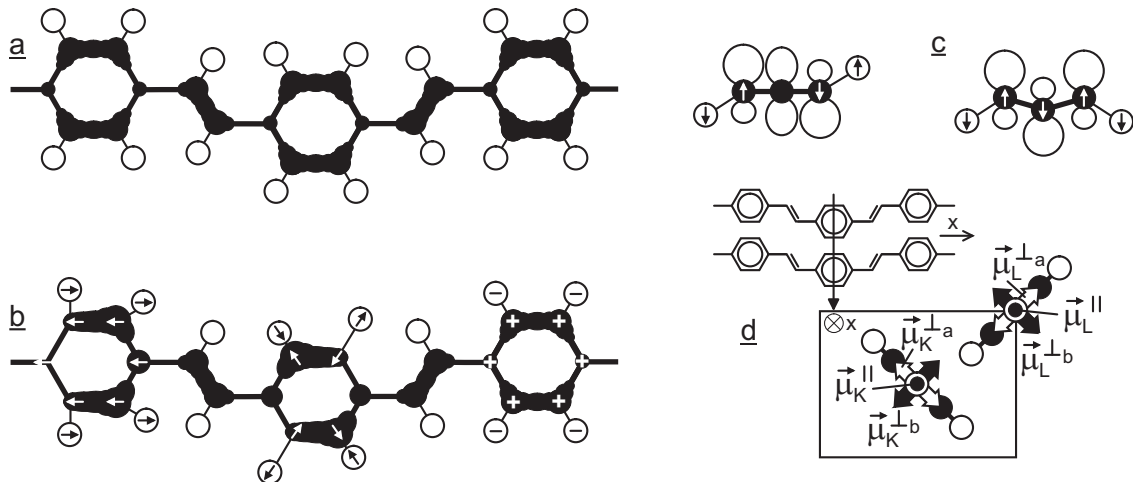


Abbildung 3.2: Molekulare Schwingungen in PPV. **a:** Oben ist die qualitative Ladungsverteilung der sich im Gleichgewicht befindenden PPV-Kette dargestellt. Erkennbar ist die leichte DEWAR-Struktur der Phenylringe (P). Unten werden die Ladungsfluktuationen verdeutlicht, die während idenf-, str- und adef-Schwingungen stattfinden können. adef-Schwingungen verursachen kaum Ladungsverschiebungen. **b:** adef-Schwingungen bewirken eine periodische Rehybridisierung der Molekülorbitale und führen zu einer schwachen Spin-Bahn-Kopplung. **c:** Aggregation beispielsweise zweier P-Einheiten auf benachbarten PPV-Ketten K und L in Fischgrätstruktur. Aufeinander senkrecht liegende Dipolmomente koppeln nicht effektiv miteinander (z.B. $\vec{\mu}_K^{\perp a, b}$ und $\vec{\mu}_L^{\perp a, b}$), während die Kopplung parallel zueinander liegender Dipolmomente (z.B. $\vec{\mu}_K^{\perp a, b}$ und $\vec{\mu}_L^{\perp b, a}$ oder $\vec{\mu}_K^{\parallel}$ und $\vec{\mu}_L^{\parallel}$) effektiv ist und drastischen Einfluß auf die Übergangswahrscheinlichkeiten haben kann.

Die angesprochenen Ladungsfluktuationen erniedrigen die H-Ladung auf eine effektive Ladung von $0.10e$ in beiden Molekülen. Es gilt also [Str76, Gus84]:

$$\partial_Q \vec{\mu}_k = \sum_j (e_j \partial_Q \vec{R}_j + \vec{R}_j \partial_Q e_j). \quad (3.6)$$

Der Term $\partial_Q e_j$, der die Ladungsfluktuationen darstellt ist negativ und erniedrigt den Betrag des Übergangsdipolmomentes $\vec{\mu}_k^{0u}$. Große Ladungsfluktuationen führen also zur Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit [Per82, Zer87]. Dieser Effekt ist in konjugierten Molekülen besonders gut ausgeprägt, wobei aber die größten Ladungsfluktuationen bei str-Schwingungen, die kleinsten bei adef-Schwingungen auftreten. Intermediäre Werte findet man bei idenf-Schwingungen [Gus84]. In Abbildung 3.2 ist der beschriebene Sachverhalt qualitativ dargestellt. Während bei idenf- und str-Schwingungen Ladungsfluktuationen von großer Bedeutung sind, finden bei adef-Schwingungen solche Ladungsverschiebungen nicht statt. Bei adef-Schwingungen kann allerdings, wie in der Abbildung 3.2 dargestellt, eine signifikante Deformation der Elektronenorbitale, eine so genannte *Rehybridisierung*, stattfinden. Dieser Effekt kann zu einer schwachen, jedoch nicht unbedeutenden Spin-Bahn-Kopplung führen, und somit einen Spin-Umklapp bei elektronischer Anregung unterstützen [Hen71, Mad76].

Ein weiterer physikalischer Effekt, die intermolekulare Aggregation, kann ebenfalls von sehr großer Bedeutung sein. Es ist bekannt, daß PPV in Fischgrät-Struktur aggregiert (siehe z.B. [Gra86], [Gra89]). Betrachtet man hierzu Abbildung 3.2 erkennt man, daß die zwei Polymerket-

ten K und L pro intermolekulare Einheitszelle mit beispielsweise den P -Schwingungsmoden Q^{\perp_a} , Q^{\perp_b} und Q^{\parallel} pro Kette, in einer Geometrie angeordnet sind, bei der die Schwingungsdipolmomente $\vec{\mu}_K(Q^{\perp_a})$, $\vec{\mu}_L(Q^{\perp_b})$ und $\vec{\mu}_K(Q^{\perp_b})$, $\vec{\mu}_L(Q^{\perp_a})$ und $\vec{\mu}_K(Q^{\parallel})$, $\vec{\mu}_L(Q^{\parallel})$ paarweise sehr effektiv miteinander koppeln können, da sie parallel zueinander liegen (siehe Abschnitt 2.2). Dagegen koppeln die Dipolmomente der Schwingungen Q^{\perp_a} , Q^{\perp_b} der Kette K nur sehr ineffektiv mit den äquivalenten Dipolen auf Kette L , da diese paarweise annähernd senkrecht zueinander liegen. Die Fischgrätgeometrie unterstützt also eine effektive intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Schwingungen, die intramolekular unterschiedliche Symmetrie besitzen. Da offenbar in PPV nicht-äquivalente Schwingungszustände auf benachbarten Polymerketten miteinander wechselwirken, ist keine signifikante DAVYDOV-Kopplung (resonante Wechselwirkung) und damit auch keine bedeutende Verschiebung und Aufspaltung von Energiezuständen in erster Ordnung zu erwarten. Allerdings kann durchaus eine Reorganisation von Übergangswahrscheinlichkeiten, wie sie durch Gleichung 2.15 (Abschnitt 2.2) beschrieben wird, stattfinden. Für ausgeprägte Übergänge $0 \rightarrow u$ und $0 \rightarrow v$ in vibronische Zustände mit nahe beieinander liegenden Energien, wird der geometrische Faktor wichtig sein:

$$g_{KL}^{uv} = \cos \alpha_{KL}^{uv} (\cos \alpha_{KL}^{uv} - 3 \cos \beta_K^u \cos \beta_L^v). \quad (3.7)$$

Die Winkel sind definiert durch $\alpha_{KL}^{uv} = \angle(\vec{\mu}_K^{0u}, \vec{\mu}_L^{0v})$, $\beta_K^u = \angle(\vec{\mu}_K^{0u}, \vec{r}_{KL})$ und $\beta_L^v = \angle(\vec{\mu}_L^{0v}, \vec{r}_{KL})$. Die Zustände u und v entsprechen Q^{\perp_a} , Q^{\perp_b} oder Q^{\parallel} auf unterschiedlichen Ketten. Die paarweise Kopplung ergibt die folgenden Winkel und g_{KL}^{uv} :

$$\alpha_{KL}^{\perp_a \perp_a} \approx 73.7^\circ; \quad \beta_K^{\perp_a} \approx 89.9^\circ; \quad \beta_L^{\perp_a} \approx 16.1^\circ \quad \Rightarrow \quad g_{KL}^{\perp_a \perp_a} = +0.077, \quad (3.8)$$

$$\alpha_{KL}^{\perp_b \perp_b} \approx 73.7^\circ; \quad \beta_K^{\perp_b} \approx 16.1^\circ; \quad \beta_L^{\perp_b} \approx 89.9^\circ \quad \Rightarrow \quad g_{KL}^{\perp_b \perp_b} = +0.077, \quad (3.9)$$

$$\alpha_{KL}^{\perp_a \perp_b} \approx 16.1^\circ; \quad \beta_K^{\perp_a} \approx 89.9^\circ; \quad \beta_L^{\perp_b} \approx 73.7^\circ \quad \Rightarrow \quad g_{KL}^{\perp_a \perp_b} = +0.922, \quad (3.10)$$

$$\alpha_{KL}^{\perp_b \perp_a} \approx 0.1^\circ; \quad \beta_K^{\perp_b} \approx 20^\circ; \quad \beta_L^{\perp_a} \approx 20^\circ \quad \Rightarrow \quad g_{KL}^{\perp_b \perp_a} = -1.65, \quad (3.11)$$

$$\alpha_{KL}^{\parallel \parallel} \approx 0^\circ; \quad \beta_K^{\parallel} \approx 70^\circ; \quad \beta_L^{\parallel} \approx 70^\circ \quad \Rightarrow \quad g_{KL}^{\parallel \parallel} = +0.65. \quad (3.12)$$

Es wird deutlich, daß die Kopplung zwischen senkrecht zu den Polymerketten stattfindenden idenf-Schwingungen mit adenf-Schwingungen auf den Nachbarketten (Gleichungen 3.10 und 3.11) in der Tat bedeutsam effektiver ist als die paarweise Kopplung von äquivalenten idenf- oder adenf-Schwingungen (Gleichungen 3.8 und 3.9). In Gleichung 3.12 wird die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen Schwingungen beschrieben, die entlang der Polymerketten stattfinden. Man beachte, daß die Übergangswahrscheinlichkeit aus Gleichung 2.15 weiterhin eine Abhängigkeit vom *intermolekularen Abstand* r_{KL} zeigt.

Die weiteren Terme der Entwicklung in den Gleichungen 3.4 und 3.5 beschreiben *elektrische Anharmonizität*, d.h. eine nichtlineare Abhängigkeit der Terme $\partial_Q \vec{\mu}_k$ und $\partial_Q \hat{\alpha}$ bezüglich der Änderung der Konfiguration des molekularen Gerüsts [Her45]. Zusätzlich kann auch *mechanische Anharmonizität* vorliegen, welche sich dadurch äußert, daß die Auslenkungen keinen reinen cos-Funktionen folgen, sondern eine FOURIER-Reihe solcher Funktionen verschiedener Amplituden und Phasen darstellen [Her45]. Damit ist eine Schwingung nicht mehr durch eine einzige Frequenz beschreibbar. Anharmonizitäten sind durch das Auftreten von Obertönen und *Kombinationsschwingungen* zu erkennen, die aber oft schwach ausgeprägt sind.

Phononen in Polymeren sind schwer zu definieren, da die molekularen Einheiten und ihre intermolekulare Anordnung nicht immer genau festgelegt sind. Solange die Polymerketten weit voneinander entfernt sind, haben die Schwingungen natürlich intramolekularen Charakter, doch im aggregierten Zustand können gewisse Deformationen eher als intermolekulare Schwingungen betrachtet werden. In der vorliegenden Arbeit sollen die *Librationen*, also die Kippschwingungen der *P*-Einheiten um die Polymerachse, nach der Aggregation der Polymerketten als Phononen bezeichnet werden.

Aus der Analyse der energetischen Lage und Intensität der Schwingungen mittels IR- und RM-Spektroskopie konnten bedeutende Erkenntnisse über die Delokalisationslänge der Elektronen und die Aggregation der Polymerketten in Fischgrät-Struktur gewonnen werden. Mit der Hilfe des hier beschriebenen Modells für PPV wurde der durchschnittliche Interkettenabstand als Funktion der *Temperatur* bestimmt.

3.3 Exzitonen in PPV

Allgemein läßt sich die Lösung der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung auch auf der Basis von Normalkoordinaten q finden. Damit kann das elektronische Dipolmoment $\vec{\mu}_e$ nach q entwickelt werden: $\partial_q \vec{\mu}_e \approx (\partial_q \vec{\mu}_e)_0 q$. Bei Anregung vom Grundzustand 0 in den Zustand m muß für das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_e^{0m} = |\int \psi^{0*}(\vec{\mu}_e) \psi^m d\vec{R}| \neq 0$ erfüllt sein, dann ist auch die Übergangswahrscheinlichkeit ungleich Null. Der Grundzustand ψ^{0*} ist stets symmetrisch, ψ^m besitzt die Symmetrie von q und $\vec{\mu}_e \sim q$. Analog zu der Behandlung der Vibronen im letzten Abschnitt muß also $\vec{\mu}_e(q)$ die Symmetrie des angeregten elektronischen Zustandes besitzen. Für kleine Moleküle ist die Bestimmung der Eigenfunktionen und Energieeigenwerte verhältnismäßig einfach, doch steigen die Schwierigkeiten mit zunehmender Molekülgröße.

Die elektronischen Eigenschaften von größeren Molekülen lassen sich wiederum leichter beschreiben, wenn es gelingt diese in kleinere elektronische Untereinheiten einzuteilen, deren Behandlung, weniger Schwierigkeiten bereiten. Dies ist insbesondere möglich, wenn der intramolekulare Elektronentransfer zwischen den gewählten molekularen Untereinheiten gering ist. Jedes der molekularen Fragmente besitzt dann typische elektronische Eigenschaften und die COULOMB-Wechselwirkung zwischen den elektronischen Untereinheiten kann untersucht werden. Auf diese Weise wurden von LONGUET-HIGGINS et al. [Lon55] die elektronischen Eigenschaften von konjugierten Molekülen wie Biphenyl, Styren und Butadien erfolgreich behandelt. McCURE gelang es Dibenzyln und Biphenyl über das Dipol-Dipol-Modell von DAVYDOV und unter dem Gesichtspunkt der elektronischen Kopplungsstärke, wie dies von SIMPSON et al. vorgeschlagen wurde [Sim57] zu beschreiben [Clu58, Clu59]. In der Arbeit von DYCK und McCURE wurde *t*-Stilben (TSB) als *Komposit-Molekül* aus zwei Toluenen (Tol) und einem Ethen (Eth) angesetzt und die elektronischen Zustände des TSB aus den Zuständen der Fragmente hergeleitet [Dyc62] (siehe Anhang A). Unter der berechtigten Annahme, daß die elektronischen Anregungen von PPV unterhalb von 7-8eV vorwiegend auf den Phenylenringen stattfinden, wurden die Eigenfunktionen von TSB durch $\psi_{\text{TS}} = \psi_{\text{Tol}_1} \psi_{\text{Tol}_2} \psi_{\text{Eth}}$ angesetzt und alle wesentlichen elektronischen und elektronisch-vibronischen Eigenschaften des TSB erklärt, auch die (*cis* \leftrightarrow *trans*)-Isomerisierung.

In der vorliegenden Arbeit sollen die elektronischen Eigenschaften von PPV in ähnlicher Weise untersucht werden. Aufgrund des schwachen Elektronentransfers zwischen den P - und V -Einheiten erscheint dieser Ansatz geeignet. Eine PPV-Kette stellt dann eine Sequenz von Chromophoren dar, die eine *definierte* Konjugationslänge besitzen und besteht *nicht* aus einer Aneinanderreihung beliebig lang konjugierter, willkürlich verteilter chromophorer Bereiche, wie es etwa im Konjugationslängenmodell angesetzt wird [Mul99]. Die V -Einheiten besitzen Anregungsenergien, die oberhalb von 7.0eV liegen und hier nicht beobachtet werden, da der in der vorliegenden Arbeit untersuchte Anregungsbereich der Elektronen unterhalb von 6.5eV liegt, so daß ausschließlich die P -Einheiten angeregt werden, ähnlich wie das auch im Falle von TSB ist [Dyc62]. Da das PPV-Dimer 2 P -Einheiten besitzt, treten alle Anregungen paarweise auf und man kann eine resonante Wechselwirkung im Sinne von DAVYDOV zwischen den entsprechenden Übergangsdipolmomenten erwarten.

Oberhalb von 4.5eV und unterhalb von 6.5eV sind die Anregungen auf den P -Ring von A und B des Dimers AB lokalisiert und entsprechen den Zuständen des TSB, die aus den Tol-Fragmenten stammen (siehe auch Anhang A). Es gibt im wesentlichen zwei Zustände die senkrecht zueinander polarisiert sind und charakterisiert werden durch die Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_P^{\parallel}$, $\vec{\mu}_P^{\perp}$ (siehe Abbildung 3.3 und 3.4). Die Kopplung zwischen den $\vec{\mu}_P^{\parallel}$ benachbarter Ringe (Dimeruntereinheiten A und B) entspricht der Situation aus Abbildung 2.2d. Da die relative Anordnung dieser Dipolmomente auch im Falle einer gegenseitigen Verkipfung der Ringe um die Polymerachse konstant bleibt, ist auch die Energie des entsprechenden Übergangs konstant, etwa 6.3eV. Der Winkel θ zwischen den versetzten Dipolmomenten im Dimer ist festgelegt durch die V -Doppelbindung und beträgt mit den Daten aus Abbildung 3.1 etwa 10° . Das gesamte Übergangsdipolmoment lautet

$$\vec{\mu}_P^{\parallel} = \vec{\mu}_{PA}^{\parallel} + \vec{\mu}_{PB}^{\parallel} \quad (3.13)$$

und ist entlang der Polymerkette ausgerichtet. Bei der Kopplung zwischen $\vec{\mu}_{PA}^{\perp}$ und $\vec{\mu}_{PB}^{\perp}$ hat eine Verkipfung der P -Einheiten um die Polymerachse einen wesentlichen Einfluß auf die energetische Lage des sich ergebenden Überganges. Die Situation entspricht weiterhin Abbildung 2.2d. Die Übergangsdipolmomente sind nun senkrecht zur Kette polarisiert und man stellt sich die zwei über die V -Doppelbindungen verbundenen P -Einheiten im Dimer als *Kurbel* oder *Pedale* vor. In Abbildung 3.3 ist dieser Sachverhalt an zwei Extremfällen anschaulich dargestellt. Liegen die molekularen Ebenen der P senkrecht zu den Ebenen der V , so liegen die Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_{PA}^{\perp}$ und $\vec{\mu}_{PB}^{\perp}$ parallel zueinander, jedoch nicht versetzt gegeneinander. Dies entspricht Abbildung 2.2a oder 2.2d mit $\theta = 90^\circ$. Ist die PPV-Kette jedoch planar, so liegen diese Übergangsdipolmomente leicht gegeneinander versetzt. Diesem Fall entspricht Abbildung 2.2d mit $\theta \approx 80^\circ$ und die Energie des Übergangs ist niedriger als im Falle von $\theta = 90^\circ$. Das gesamte Übergangsdipolmoment ergibt sich zu:

$$\vec{\mu}_P^{\perp} = \vec{\mu}_{PA}^{\perp} + \vec{\mu}_{PB}^{\perp}. \quad (3.14)$$

Aus Gleichung 2.12 folgt für die Energie ε_P^{\perp} dieses elektronischen Überganges:

$$\varepsilon_P^{\perp} = \frac{(\mu_P^{\perp})^2}{(r_P^{\perp})^3} (\cos \alpha - 3 \cos^2 \theta), \quad (3.15)$$

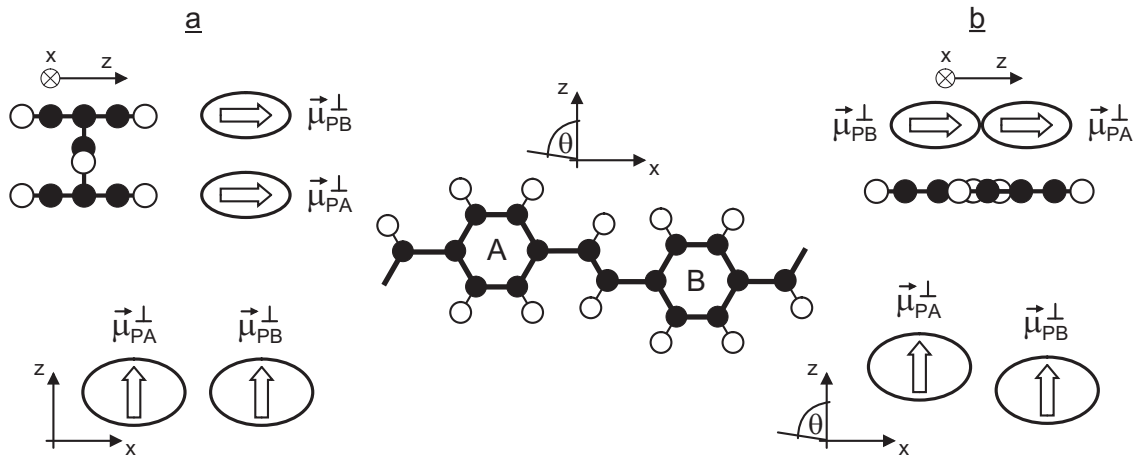


Abbildung 3.3: Geometrische Anordnung der auf den P-Einheiten des PPV lokalisierten elektronischen Anregungen. a: Maximale Abweichung von der Planarität der Kette. Die Ebenen der P und V stehen senkrecht aufeinander. b: Auf der planaren Polymerkette ergibt sich eine leicht versetzte Anordnung der Übergangsdipolmomente. Der aus der Kopplung der 2 P-Einheiten im intramolekularen Dimer entstandene elektronische Zustand besitzt im Fall a eine höhere Energie als im Falle b. Die Anregungsenergie dieses Zustandes liegt in PPV zwischen 4.5eV und 5.5eV.

wobei α den Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten und θ den Winkel der Übergangsdipolmomente mit dem Abstandsvektor \vec{r}_P^\perp darstellt. Nimmt man an, daß die Übergangsdipolmomente parallel zueinander orientiert sind ($\alpha = 0$), dann bewirkt eine Planarisierung der PPV-Kette, also etwa eine Veränderung von $\theta = 90^\circ$ nach $\theta = 80^\circ$ eine bathochrome Verschiebung (Energieniedrigung) des entsprechenden Übergangs. Sind die Übergangsdipolmomente zusätzlich gegeneinander verkippt ($\alpha \neq 0$), so ergibt sich eine weitere bathochrome Energieverschiebung. Da die energetische Lage dieses Übergangs in PPV zwischen 4.5eV und 5.5eV leicht veränderbar ist, und der Abstand r_P^\perp zwischen den Ringen bei Verkipfung konstant bleibt, kann man aus den experimentell ermittelten Werten für ε_P^\perp die relative Verkipfung der P-Ringe abschätzen. Für Anregungsenergien unterhalb 4.5eV wirken die V-Doppelbindungen als kleine mechanische Störung der P-Anregungen und *dirigieren* die Übergangsdipolmomente in die Richtung der V-Doppelbindungen, so daß sich die Anregungen über eine pseudo-TSB-Einheit erstrecken. Diese Situation entspricht der Anordnung in Abbildung 2.2c und ist in Abbildung 3.4 anschaulich für PPV dargestellt. Die Übergangsdipolmomente auf den beiden in zick-zack-Geometrie angeordneten TSB-Fragmenten A und B im Dimer lauten $\vec{\mu}_A$ bzw. $\vec{\mu}_B$. Die resonante Wechselwirkung zwischen diesen beiden Übergangsdipolen im Sinne von DAVYDOV führt auf zwei Gesamtübergangsdipolmomente des Dimers, die senkrecht zueinander polarisiert sind (siehe auch Gleichung 2.13):

$$\vec{\mu}_{AB}^\parallel = \vec{\mu}_A + \vec{\mu}_B, \quad \vec{\mu}_{AB}^\perp = \vec{\mu}_A - \vec{\mu}_B. \quad (3.16)$$

Beide sind Dipolerlaubt, da sie in C_{2v} -Symmetrie zueinander liegen, weshalb die DAVYDOV-Aufspaltung über Anregung mit einem elektrischen Feld zu beobachten ist. Der erste Übergang hat den Charakter 1B_1 , der Zweite den Charakter 1A_1 (siehe Anhang A). Laut Gleichung 2.14

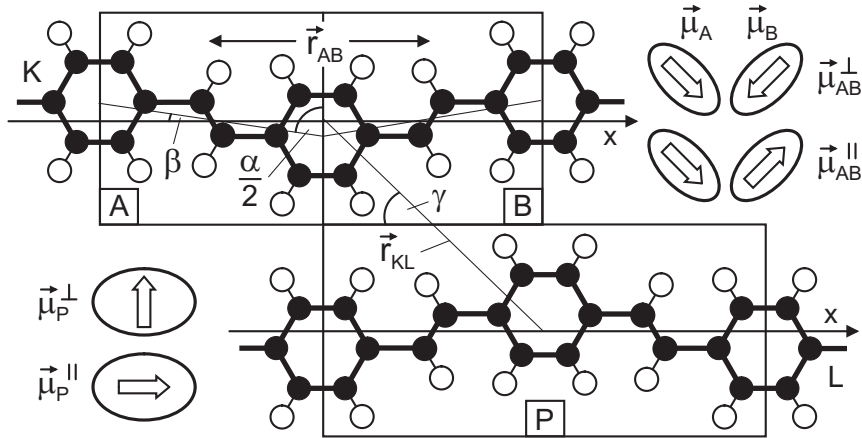


Abbildung 3.4: Geometrische Anordnung der elektronischen Anregungen des Dimers AB auf der PPV-Kette. Der Abstand zwischen A und B ist r_{AB} . Anregungen mit Energien $4.5\text{eV} < E^m < 6.5$ sind auf den P lokalisiert und führen zu Übergangsdipolmomenten $\vec{\mu}_P^\perp$ und $\vec{\mu}_P^\parallel$. Für $E^m < 4.5\text{eV}$ erstreckt sich die elektronische Anregung über eine pseudo-TSB-Einheit A (bzw. B). Die elektronische Kopplung der in zick-zack-Geometrie angeordneten Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_A$ und $\vec{\mu}_B$ ergibt zwei mögliche Übergänge mit $\vec{\mu}_{AB}^\parallel = \vec{\mu}_A + \vec{\mu}_B$ und $\vec{\mu}_{AB}^\perp = \vec{\mu}_A - \vec{\mu}_B$. Die Aggregation der Polymerketten K und L und damit die der sich darauf befindenden AB-Chromophore im Abstand r_{KL} , resultiert in einer Reorganisation der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen zu $\vec{\mu}_{AB}^\parallel$ und $\vec{\mu}_P^\parallel$. In Wirklichkeit sind die Polymerketten wie in Abbildung 3.1d gegeneinander verkippt.

sind die Übergangswahrscheinlichkeiten gegeben durch

$$w_{AB}^\parallel \sim (1 + \cos 2\beta)\mu^2 \quad w_{AB}^\perp \sim (1 + \cos \alpha)\mu^2, \quad (3.17)$$

wobei $\mu_A = \mu_B = \mu$ gesetzt wurde und α und β in Abbildung 3.4 definiert werden. Es gilt weiterhin $\alpha = (180^\circ - 2\beta)$. Die Energien $\varepsilon_{AB}^\parallel$ und ε_{AB}^\perp der Übergänge \parallel und \perp sind durch Gleichung 2.12 gegeben. Die DAVYDOV-Aufspaltung ergibt sich dann aus der Differenz zwischen $\varepsilon_{AB}^\parallel$ und ε_{AB}^\perp zu

$$\Delta\varepsilon_{AB} = \frac{2\mu^2}{(r_{AB})^3} (3\cos^2\beta - \cos 2\beta). \quad (3.18)$$

Aus den experimentell gemessenen Beträgen für die Energien $\varepsilon_{AB}^\parallel$ und ε_{AB}^\perp wurde die geometrische Struktur des intramolekularen Dimers des PPV überprüft und der Betrag von μ abgeschätzt. Es konnte gezeigt werden, daß die in der vorliegenden Arbeit gemachte Modellvorstellung für PPV die experimentellen Befunde sehr gut erklären kann (siehe auch [For03]).

Prinzipiell legt die intramolekulare Struktur die elektronischen Zustände und die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten fest. Durch äußere Einwirkung können aber diese charakteristischen Eigenschaften beeinflußt werden. In molekularen Festkörpern spielt insbesondere die intermolekulare Aggregation eine bedeutende Rolle. Im Festkörper des PPV aggregieren die Polymerketten in Fischgrät-Struktur und das spiegelt sich in einer Reorganisation der Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmter elektronischer Übergänge wieder [For03]. Die intermolekulare

Wechselwirkung zwischen den AB -Dimeren benachbarter Polymerketten ist vorwiegend entlang der Polymerkette. Es handelt sich also um die Übergänge mit den Übergangsdipolmomenten $\vec{\mu}_{AB}^{\parallel}$ (auf Kette K) und $\vec{\mu}_P^{\parallel}$ (auf Kette L) (siehe Abbildung 3.4). Die Beschreibung der korrelierten hypo- und hyperchromen Verschiebungen durch Aggregation wird über Gleichung 2.15 angesetzt. Dann gilt:

$$w_{AB}^{\parallel} \sim \left(1 - b \frac{E_P^{\parallel}}{(E_P^{\parallel})^2 - (E_{AB}^{\parallel})^2} \frac{(\mu_P^{\parallel})^2}{(r_{KL})^3} (1 - 3 \cos^2 \gamma_{KL}) \right) E_{AB}^{\parallel} (\mu_{AB}^{\parallel})^2. \quad (3.19)$$

Bei großen Abständen r_{KL} zwischen den Ketten K und L und damit zwischen den Dimeren gilt erwartungsgemäß $w_{AB}^{\parallel} \sim E_{AB}^{\parallel} (\mu_{AB}^{\parallel})^2$. Nähert sich jedoch ein Dimer auf der Kette L einem Dimer auf Kette K , so wird in Abhängigkeit der relativen Orientierung ein Austausch von Übergangswahrscheinlichkeiten stattfinden. Da die Energien der Übergänge und die Beträge und Richtungen der Übergangsdipolmomente beim Aggregationsprozeß konstant bleiben, entscheidet im hohen Maße der intermolekulare Abstand r_{KL} und die relative Versetzung um den Winkel γ_{KL} die Reorganisation der Übergangswahrscheinlichkeiten (siehe Abbildung 3.4). Über die Änderung der experimentell gemessenen Übergangsintensitäten als Funktion der *Temperatur* wurde die durchschnittliche Abstandsänderung zwischen den Ketten ermittelt [For03].

Kapitel 4

Experimente

4.1 Polymere und Bauelemente

Die in dieser Arbeit untersuchten konjugierten Polymere gehören zur Familie der Poly(*p*-Phenylen-Vinylene) (PPV) und wurden thermisch aus flüssigen, hochviskosen, in Wasser und Aceton gelösten Präkursoren hergestellt. Sie sind in Abbildung 4.1 dargestellt und unterscheiden sich voneinander durch die Endgruppen der Substituenten am Ethylen (Abbildung 4.1b-d) oder am Phenylen (Abbildung 4.1e). Zum Vergleich wurde weiterhin ein lösliches Dialkoxy-substituiertes PPV von COVION untersucht (Abbildung 4.1f). Alle Präkursorpolymere wurden von GMEINER am Lehrstuhl EPII der Universität Bayreuth hergestellt [Gme93].

Am Beispiel des Homopolymers sei die Polymerisation des Präkursors Poly(*p*-Xylylen-Tetrahydrothiophen-Chlorid) (PXTC) und die anschließende Konversion zu PPV kurz skizziert. Der gesamte Prozeß ist in Abbildung 4.2 schematisch wiedergegeben. Die Herstellung des Ausgangssalzes *p*-Phenylen-Dimethylen-bis(tetramethylensulfoniumchlorid) (PDTC) erfolgt gemäß der Vorschrift von LENZ et al. [Len88]. Nach dem Lösen des Salzes in einer Wasser/Aceton-Mischung wird die nur wenige Sekunden dauernde Polymerisation durch Zugabe der Base LiOH eingeleitet. Die Neutralisation auf pH-Wert 6-7 erfolgt dann mit Essigsäure (CH_3COOH). Bei dem gesamten Prozeß, ist die Temperatur auf 0°C zu halten. Nachfolgend wird die Wasser/Aceton/Präpolymerlösung etwa 2-3 Tage gegen Wasser dialysiert, wobei Monomer- und Oligomerreste und ionische Verunreinigungen beseitigt werden. Anschließend wird die PXTC-Lösung bis zur Anwendung kühl und dunkel gelagert. Die mit dieser Methode erreichten durchschnittlichen Molekulargewichte liegen im Bereich $\bar{M}_w = 10^5\text{-}10^6\text{g/mol}$ [Mac88]. Die Polymerkette des PXTC besteht dann aus Phenylenringen, die miteinander über sp^3 -hybridisierte Aliphaten an den *para*-Positionen verknüpft sind. An jedem dieser Aliphaten hängt eine Tetrahydrothiophen-Gruppe THT^\oplus , an der ein Cl^\ominus angelagert ist. Aufgrund der Substitution kann die Konformation des Präpolymers nur *cis-syndiotaktisch* sein, d.h. die Substituenten hängen abwechselnd auf entgegengesetzten Seiten der *cis*-Polymerkette [Her97a, Her99].

Während des Vorgangs der Konversion findet beim Abspalten der Substituenten die Umwandlung des sp^3 - in einen sp^2 -hybridisierten Aliphaten statt, es entstehen also die Vinylene-Doppelbindungen. Die typischste Konversionsmethode ist die Zufuhr von Wärme. Das Einstellen einer

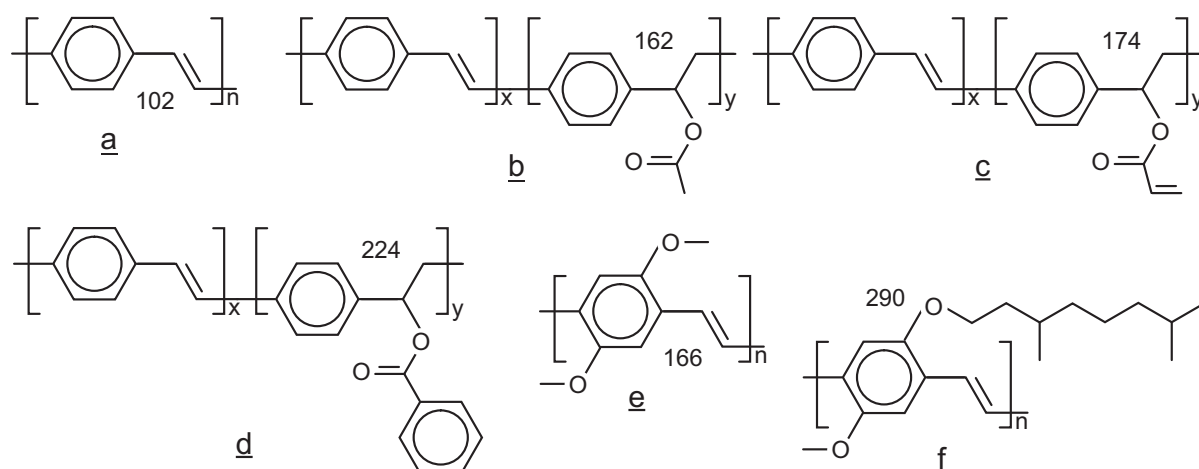


Abbildung 4.1: Die in dieser Arbeit untersuchten PPV-Derivate. Alle bis auf **f** wurden aus PXTC-Präkursoren hergestellt. **a**: Homopolymer PPV. Am Aliphaten substituierte Copolymere sind **b**: ace-PPV mit Acetyl-Gruppen; **c**: bnz-PPV mit Benzoyl-Gruppen; **d**: acr-PPV mit Acryloyl-Gruppen. Am Ring substituiert sind **e**: dmo-PPV mit Methoxy-Gruppen; **f**: dao-PPV mit Alkoxy-Gruppen (lösliches PPV-Derivat von COVION). Es gilt $n \approx (x + y) \approx 10^3 - 10^4$ und $y/n \approx 15\% - 20\%$. Die Zahlen entsprechen den Molekulargewichten der Untereinheiten in g/mol.

bestimmten Temperatur bewirkt das Abspalten des THT und eine bimolekulare, nukleophile S_{2N} -Substitution mit Cl, so daß das Polymer Poly(*p*-Phenylene-Chlor-Ethen) (PPCE) als Zwischenstufe entsteht. Dabei findet eine Umlagerung der Polymerketten von *cis* nach *trans-cisoid* statt [Her97a, Her99]. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zur pyrolytischen Abspaltung des Cl (E_i -Vorgang) in Form von HCl und zur Ausbildung der Vinyleneinheiten des PPV. Noch höhere Temperatureinwirkung führt zur Entstehung kristalliner Bereiche, d.h. zu einem *geordneten Zusammenrücken* der Polymerketten. Auf die soeben besprochene Art und Weise wurden in vergleichbaren Mengen und mit ähnlichen Molekulargewichten auch die anderen Polymer- und Copolymerderivate polymerisiert und konvertiert (a-e in Abbildung 4.1).

Alternativ zur Konversion mittels Wärmezufuhr können THT und Cl auch mit Licht abgespalten werden. Diese *photochemische Konversion* wurde sehr detailliert von JONDA untersucht [Jon94]. Die Bestrahlung dünner PPV-Filme mit UV-Licht (3.8eV) führte zu einer intensitäts- und zeitabhängigen Änderung der UV-Vis-Spektren, ähnlich wie sie von HEROLD et al. [Her97a, Her99] temperatur- und zeitabhängig beobachtet wurde. Dabei wurde der Frage nachgegangen, ob die lösungsvermittelnden Substituenten des PXTC bereits photochemisch abzuspalten sind und welcher Konversionsgrad durch die Bestrahlung mit Licht zu erreichen ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die thermische Konversion bevorzugt. Die Konversionstemperatur lag für alle Polymere zwischen 30°C und 200°C und der Prozeß wurde im Vakuum (10^{-2} mbar) durchgeführt. Um die chemischen und strukturellen Prozesse voneinander unterscheiden zu können, ein *wesentliches Ziel* dieser Arbeit, wurde eine sehr niedrige Heizrate eingestellt. Sie betrug $\Delta T/\Delta t < 2\text{K/min}$. Dadurch sollte erstens eine möglichst vollständige und

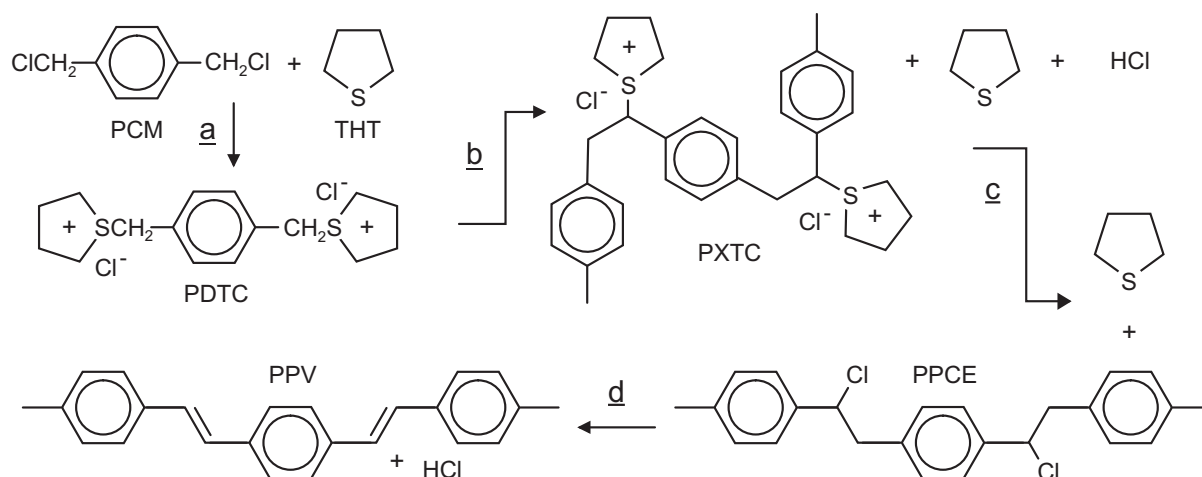


Abbildung 4.2: Synthese des Präpolymers PXTC und Konversion zu PPV. a: Herstellung von PDTC aus p-Chlormethylbenzen (PCM) und Tetrahydrothiophen (THT) in Methanol und Wasser bei $T=70^{\circ}\text{C}$. b: Baseninduzierte Polymerisation zu cis-PXTC mit LiOH in Aceton/Wasser und anschließende Neutralisation mit Essigsäure. c: Abspaltung von THT, Substitution mit Cl und Streckung der Polymerketten zum trans-cisoiden PPCE. d: Abspaltung von Cl in Form von HCl, Ausbildung des PPV und Aggregation der Polymerketten.

frühe Abspaltung des THT und des Cl erreicht und zweitens mechanischer Streß während einer möglichen Reorganisation der Polymerketten reduziert werden.

Aufgrund der hohen Molekulargewichte der Polymere war es möglich, aus konzentrierten Präpolymerlösungen dicke Filme zwischen $10\mu\text{m}$ und $1\mu\text{m}$ und aus verdünnten bis hochverdünnten Lösungen dünne bis extrem dünne Filme zwischen 800nm und 0.4nm herzustellen. Es wurden auch dicke PPV-Filme aus mehreren aufeinander aufgetragenen dünnen Präpolymerfilmen hergestellt. Dicke Filme ($1\text{--}10\mu\text{m}$) entstanden durch Auftropfen auf einem Substrat, für dünne Filme ($0.4\text{nm--}1\mu\text{m}$) kam die Rakel-Technik zur Anwendung (siehe Abbildung 4.3a). Freitragend konnten nur Filme dicker als $5\mu\text{m}$ untersucht werden. Eine Orientierung der PPV-Ketten wurde durch Strecken freitragender Präkursor-Filme oder durch unidirektionales Reiben des Präpolymers auf einem Substrat erreicht. Als Substrate dienten Objektträger aus Glas oder Quarzglas und mit InSnO_x (ITO) oder mit F-dotiertem SnO_2 (FTO) beschichtetes Glas. Weiterhin wurden PPV-Filme mit in Acetonitril (CH_3CN) gelöstem FeCl_3 dotiert, wobei die Eintauchzeit in die Lösung die Konzentration der Dotieragenten in den Filmen bestimmte.

Die hergestellten Polymer-Bauelemente waren als Anode/Polymer/Kathode-Strukturen aufgebaut. Als Anoden fungierten ITO oder FTO, und Al oder Au wurden für die Kathoden eingesetzt. Im ersten Schritt wurde die Strukturierung der Anode vorgenommen. Mittels Photolithographie wurde in der gewünschten Struktur das ITO bzw. das FTO mit Photolack bedeckt. Das Abätzen der nicht mit Photolack bedeckten ITO-Schicht fand mit einer Mischung aus 48% HCl, 48% Wasser und 4% HNO_3 statt. Die freiliegende FTO-Schicht wurde mit Zinkpulver und verdünntem HCl abgeätzt. Anschließend wurde mit einer KOH-Lösung der Photolack entfernt und die fertig strukturierte ITO- bzw. FTO-Anode freigelegt. Es ergaben sich dann die in Abbildung 4.3c gezeigten Anoden-Strukturen.

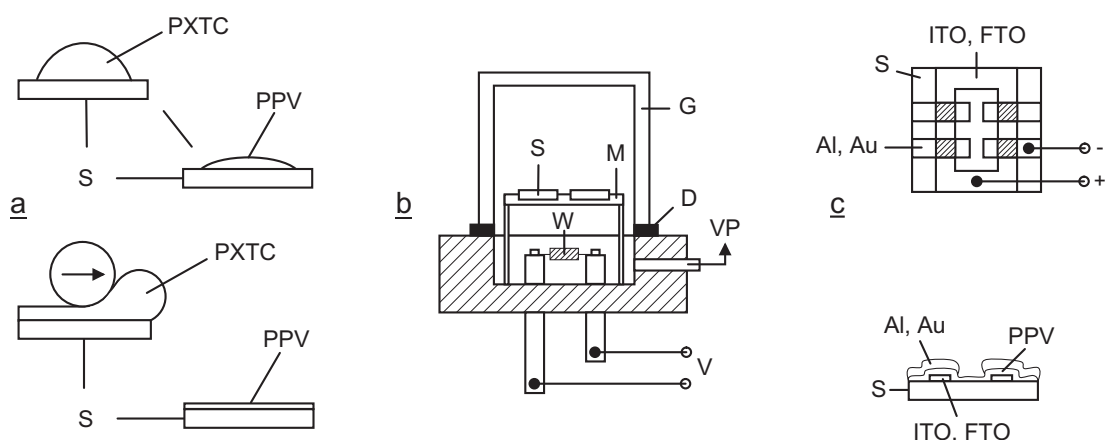


Abbildung 4.3: Methoden und Bauelemente. a: PPV-Filme wurden auf Substrate aus Tropfen (oben) oder mittels Raket-Technik (unten) hergestellt (S=Substrat). b: Schematische Darstellung der Metall-Aufdampfanlage, G=Glas- oder Stahlglocke; D=Dichtung; W=mit Metall (Al, Au) beschickte Wolfram-Heizwendel; S=Substrat, Probe; M=Metallmaske; VP=zur Vakuumpumpe; V=Hochspannung. c: Struktur, Aufbau und übliche Polung der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Bauelemente. Der schraffierte Bereich stellt das aktive Bauelement dar.

Vor dem Aufbringen des Polymeren auf die Anoden-Substrate wurden diese einer gründlichen Reinigung unterzogen. Zunächst wurden an den beiden mit ITO und FTO beschichteten Substraten zahlreiche und z.T. sehr unterschiedliche Reinigungsmethoden ausprobiert, wobei das Kriterium für eine *erfolgreiche Reinigung* die *effiziente Funktion* der mit den Substraten hergestellten Bauelemente war. Es stellte sich heraus, daß eine mechanische Reinigung für beide Substrate unbedingt erforderlich war, so daß sie unter laufendem Wasser mit rauen und fuselfreien Tüchern und Tensid gewaschen wurden. Dannach kamen die Substrate für 40min in ein Ultraschallbad mit Reinstwasser bei 50°C, wobei nach 20min das Wasser einmal erneuert wurde. Anschließend wurden die Anoden-Substrate bei 150°C auf einer Heizplatte 20min getrocknet. HENRY et al. konnte zeigen, daß durch diese letztgenannte Maßnahme der an der ITO-Oberfläche locker gebundene Sauerstoff ausgasst [Hen95]. Die Behandlung der ITO- und FTO-Substrate mit Sauerstoff-Plasma wurde ebenfalls untersucht.

Die Beschichtung der Anoden-Substrate mit dem PXTC-Polymer erfolgte mittels Raket-Technik (siehe Abbildung 4.3a). Auf diese Art und Weise konnten sehr homogene Polymerfilme zwischen 100nm und 400nm hergestellt werden. Die mit dem Polymer beschichteten Substrate wurden sodann in einen Ofen oder Heizzelle gebracht, in der für etwa 2h bei ca. 140-180°C das PXTC in PPV umgewandelt wurde.

Im letzten Schritt der Herstellung wurden die mit PPV beschichteten ITO- bzw. FTO-Substrate in eine Vakuumkammer (10^{-5} mbar) gebracht, in welcher die Metallkathoden aus Al oder Au aufgedampft wurden (siehe Abbildung 4.3b,c). Das Metall befand sich in einer Heizwendel aus Wolfram, wobei der Strom durch die Wendel und damit ihre Temperatur von außen manuell regelbar war. Oberhalb der Heizwendel mit dem Metall wurden die Proben auf eine Metallmaske

gelegt, die die gewünschte Kontaktstruktur ausgespart hatte. Die aufgedampften Metallkontakte waren 50-100nm dick. In Abbildung 4.3c ist die Struktur der Bauelement und die übliche Polung dargestellt.

4.2 Optische Messungen

4.2.1 Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie (IR)

Für die Messung der IR-Absorbanz wurde ein BRUKER IFS 55 Spektrometer verwendet. Es ist nach dem Prinzip des MICHELSON-Interferometers aufgebaut (siehe Abbildung 4.4). Die thermische Strahlungsquelle ist eine SiC Global-Lampe, die im Bereich $100\text{-}7500\text{cm}^{-1}$ emittiert. Die Intensität der transmittierten Strahlung wird über einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten HgCdTe-Detektor aufgenommen. Intensitäten können mit einer Abweichung $<1\%$ reproduziert werden und die zeitliche Stabilität der Strahlungsquelle ist sehr hoch. Die Position des beweglichen Spiegels (Frequenz: 8kHz) wird mit einem HeNe-Laser (1.96eV) kontrolliert, so daß die Wellenzahl (Energie) auf 0.01cm^{-1} ($1.24\mu\text{eV}$) genau gemessen werden kann. Der Probenraum wird ständig mit Trockenluft geflutet, um zu verhindern, daß Moleküle wie H_2O und CO_2 durch ihre Absorbanz die Probenspektren verfälschen.

Für die Herstellung freitragender PPV-Filme wurden zunächst Tropffilme des Präpolymers auf silanisiertem Glas aufgebracht. Diese wurden dann vorsichtig abgezogen und freitragend in einer Heizzelle mit KBr-Fenstern im Vakuum (10^{-2}mbar) konvertiert. Während der Konversion befand sich die Heizzelle im Strahlengang des Spektrometers. Damit war es möglich jederzeit während des Konversionsprozesses (also in situ) IR-Spektren aufzunehmen. Bei Raumtemperatur wurde die Heizzelle für 1h evakuiert und nachfolgend die Temperatur an der Probe stündlich in 10°C -Schritten von 30°C bis 200°C erhöht. Die Temperatur wurde mit der Hilfe eines Standardtemperaturreglers und eines kalibrierten PT100-Widerstandes eingestellt. Die IR Spektren wurden jeweils vor jedem Temperaturschritt mit einer Wellenzahlschrittweite von 2cm^{-1} ($\approx 0.25\text{meV}$) aufgenommen. Weiterhin wurden Polymerfilme unterschiedlicher Dicken untersucht und der Einfluß des Substrates (Glas, ITO, FTO) auf den Konversionsgrad spektroskopiert.

4.2.2 Fourier-Transform Raman-Spektroskopie (RM)

Für die Messung der RAMAN-Streuung wurde ein BRUKER FRA 106 Spektrometer verwendet, welches direkt mit dem IR Spektrometer gekoppelt ist (siehe Abbildung 4.4). Als Strahlungsquelle dient ein Nd:YAG-Laser (1.17eV) und die Detektion der Streuintensität wird mit einem Stickstoffgeköhlten Ge-Detektor durchgeführt. Wie für das IR-Experiment, beträgt die Genauigkeit in der gemessenen Wellenzahl (Energie) 0.01cm^{-1} ($1.24\mu\text{eV}$). Die Intensität kann mit einer Abweichung $< 1\%$ reproduziert werden und die zeitliche Stabilität der Spektren ist hier wie bei der IR-Spektroskopie sehr hoch.

Die Polymerproben für die RM-Messungen konnten aufgrund der Probenraumgeometrie nicht in situ charakterisiert werden. Deshalb wurden die Polymerfilme erst auf silanisierten Glassubstraten in der oben bereits genannten Konfiguration Heizzelle + Temperaturregler im Vakuum (10^{-2} mbar) konvertiert und dann bei Raumtemperatur und an Luft gemessen. Es wurden die

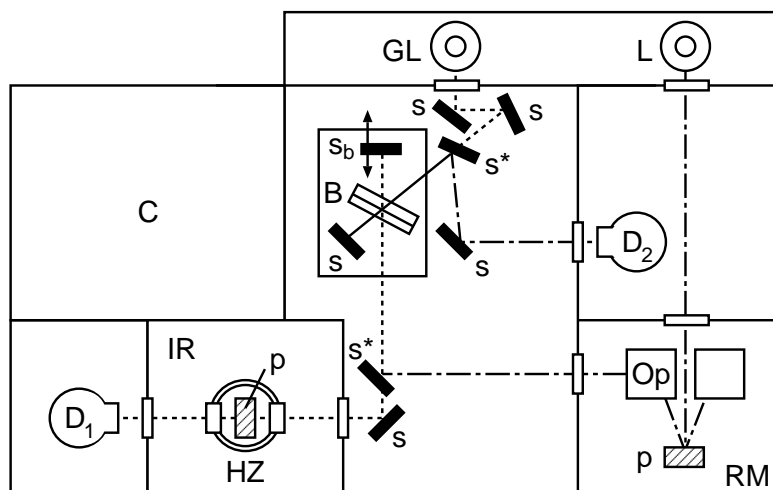


Abbildung 4.4: Das Prinzip des FOURIER-Transform IR- und RM-Spektrometers. Für die IR-Spektroskopie verwendet man als Lichtquelle eine SiC-Globar Lampe (GL) und für die RM-Spektroskopie ein Nd:YAG-Laser (L). Weiterhin sind: s=Spiegel; s_b =beweglicher Spiegel des Interferometers (8kHz); s^* =umklappbarer Spiegel; B=Strahlteiler aus KBr für IR- und aus SiCa für RM-Spektroskopie; Op=Sammeloptik für das gestreute Licht im RM-Experiment; HZ=Heizzelle; p=Probe. Die IR-Intensität wird mit einem HgCdTe-Detektor (D_1) gemessen, die der Streustrahlung mit einem Ge-Detektor (D_2); beide Detektoren werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt. C ist die mit einem Computer verbundene elektronische Steuereinheit.

selben Temperaturen und Temperaturschritte wie bei der in situ IR-Charakterisierung eingestellt und die Heizzeit so gewählt, daß die IR-Spektren dieser RM-Proben mit den in situ IR-Spektren übereinstimmen. So ergaben sich Heizzeiten zwischen 1.75h und 2.25h.

RM-Spektren wurden auch von den Filmen, die auf ITO- und FTO-Substraten konvertiert wurden (siehe letzter Abschnitt) aufgenommen. Mit der RM-Spektroskopie wurden weiterhin Polymerfilme verschiedener Dicken zwischen 80nm und 10 μ m charakterisiert (dicke PPV-Filme entstanden aus PXTC-Tropfen, dünne Filme wurden mittels Rakel-Technik hergestellt).

4.2.3 Ultraviolett und sichtbare Spektroskopie (UV-VIS)

Die UV-VIS-Absorbanz wurde mit einem PERKIN ELMER Lambda2 Spektrometer in einem Wellenzahlbereich zwischen 9100cm⁻¹ und 52000cm⁻¹ (Energiebereich 1.1–6.5eV) gemessen. Das Gerät funktioniert als Zweistrahl-Komparator (siehe Abbildung 4.5). Als Strahlungsquellen dienen eine Wolfram-Halogen Lampe (9100-28991cm⁻¹ oder 1.12–3.6eV) und eine D₂-Lampe (28991-52000cm⁻¹ oder 3.6–6.5eV). Über einen Umlenkspiegel kann man die Strahlungsquelle auswählen. Ein konkaver Gittermonochromator (1053 Linien/mm) fächert das Licht in die Spektralfarben auf. Die Auflösung ist, in Wellenlängen ausgedrückt besser als 0.3nm. Damit sind die Abweichungen im Bereich der Wolfram-Halogen Lampe <24cm⁻¹ oder <3meV und im Bereich der D₂-Lampe <81cm⁻¹ oder <10meV. Die Absorbanz bzw. optische Dichte wird mit zwei kalibrierten Si-Dioden in einem Bereich zwischen 0.0007 bzw. 0.0003 (T=99.93%) und 7 bzw. 3 (T=0.001%) gemessen. Auch hier ist die zeitliche Stabilität der Spektren sehr hoch.

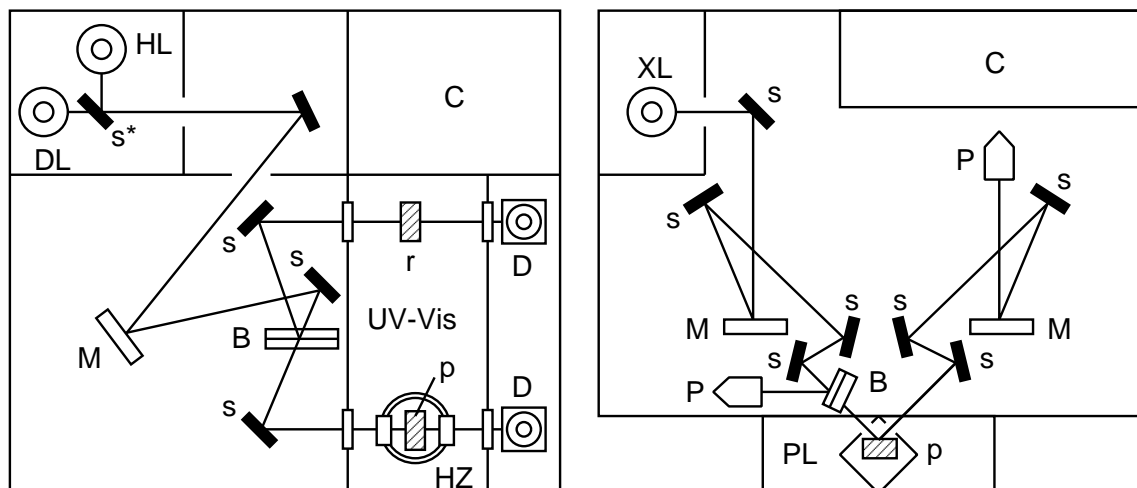


Abbildung 4.5: Das Prinzip des UV-VIS- (Links) und des PL-Spektrometers (Rechts). Für die UV-VIS-Spektroskopie verwendet man zwei Lichtquellen: DL=Deuterium-Lampe, HL=Halogen-Lampe. Für die PL-Spektroskopie wird eine Xe-Flash-Röhre (XL) verwendet. Weiterhin sind: s=Spiegel; s* =umklappbarer Spiegel; B=Strahlteiler; M=Monochromator; HZ=Heizzelle; p=Probe; für die UV-VIS-Spektroskopie wird noch eine Referenz r benötigt. In diesem Fall wird die Intensität mit Si-Photodetektoren D gemessen, im Fall der PL-Spektroskopie mit einem Photoelektronvervielfacher P. C ist die elektronische Steuereinheit, die an einen Computer angeschlossen ist.

Die Polymerfilme für die UV-VIS-Spektroskopie wurden auf Quarz-Substraten in einer dem IR-Heizbehältnis sehr ähnlichen Heizzelle (mit Quarz- anstatt KBr-Fenstern) im Vakuum (10^{-2} mbar) konvertiert. Bei Raumtemperatur wurde die Heizzelle für 1h evakuiert und nachfolgend die Temperatur an der Probe stündlich in 10°C -Schritten von 30 bis 200°C erhöht. Vor jedem Temperaturschritt wurden Spektren mit einer Wellenlängenschrittweite von 0.2nm aufgenommen, also im Rahmen der maximalen Meßgenauigkeit. Die Temperatur wurde mit der Hilfe eines Standardtemperaturreglers und eines kalibrierten PT100-Widerstandes eingestellt.

Über diese Methode wurde der Einfluß der Dotierung mit FeCl_3 auf die Polymerfilme untersucht. Zusätzlich wurden auch ultra-dünne Filme mit Dicken zwischen 20nm und 4\AA spektroskopiert. Diese wurden durch Anwendung der Rakel-Technik aus extrem verdünnten Präpolymerlösungen hergestellt.

4.2.4 Photolumineszenz-Spektroskopie (PL)

Photolumineszenz- und Anregungsspektren wurden mit einem PERKIN ELMER Lambda50 Spektrometer in einem Wellenzahlbereich zwischen 16670cm^{-1} und 28991cm^{-1} (2.07-3.6eV) gemessen (siehe Abbildung 4.5). Als Strahlungsquelle diente eine Xe-Flash-Röhre ($12502\text{--}50010\text{cm}^{-1}$ oder 1.55-6.2eV). Das Gerät ist mit Monochromatoren sehr hoher Genauigkeit ausgestattet. Der Anregungsmonochromator hat ein Gitter mit 1440 Linien/mm und der Emissionsmonochromator mit 1200 Linien/mm. Die spektrale Abweichung ist $<1\text{nm}$ und damit $<10\text{meV}$ im untersuchten Spektralbereich. Der Photoelektronenvervielfacher detektiert die Intensität mit einem Fehler $<2\%$.

Die Polymerfilme auf Quarz-Substraten konnten (wie auch bei der RM-Spektroskopie) nicht in situ charakterisiert werden. Deshalb wurden diese in der UV-VIS-Konfiguration Heizzelle + Temperaturregler (siehe oben) im Vakuum (10^{-2} mbar) konvertiert und dann bei Raumtemperatur und an Luft gemessen. Es wurden die selben Temperaturen und Temperaturschritte wie bei der in situ UV-VIS-Charakterisierung eingestellt und die Heizzeit so gewählt, daß die UV-VIS-Spektren dieser PL-Proben mit den in situ UV-VIS-Spektren übereinstimmten; auch hier ergaben sich wie bei den RM-Messungen Heizzeiten zwischen 1.75h und 2.25h. Von PPV-Filmen, die auf ITO- und FTO-Substraten konvertiert wurden, wurden auch PL-Spektren aufgenommen und die PL-Quantenausbeute (PLQE) ermittelt.

Die Messung der PL-Effizienz fand in einer (integrierenden) Ulbrichtkugel statt und wurde nach der Vorschrift von TZOLOV et al. [Tzo01] durchgeführt. Es wurde die Probe mit einer GaN-Leuchtdiode mit 2.8eV angeregt und Intensität und Spektrum des Lichts in der integrierenden Kugel über einen Monochromator und einem CCD-Detektor gemessen. Als Referenz wurde eine Messung ohne Probe gemacht. Mit einer von TZOLOV erstellten Prozedur konnten die PLQE-Werte dann errechnet werden.

4.2.5 Dickenbestimmung der Polymerfilme

Die Dicke der Polymerfilme wurde mit einem DEKTAK 3030 Oberflächen-Profiler zwischen 20nm und $10\mu\text{m}$ gemessen. Um die Dicke dünnerer Polymerfilme zu bestimmen, wurde die UV-VIS-Absorbanz A (oder optische Dichte OD) eines 70nm dicken PPV-Films (gemessen mit DEKTAK 3030) für den isosbestischen Punkt im UV-VIS-Spektrum bei 5.10eV als Referenz herangezogen. Isosbestische Punkte zeichnen sich dadurch aus, daß $A \sim d$; damit läßt sich die Filmdicke auf einfache Art bestimmen.

4.3 Elektrische Charakterisierung

4.3.1 Strom Spannung Charakteristik (IU)

Die Messung der IU-Kennlinien wurde mit zwei Meßaufbauten durchgeführt. Zur Messung der IU- und EL-Kennlinien wurde ein HEWLETT PACKARD 4145B Parameter-Analysator verwendet, wobei sich die Probe in Stickstoffatmosphäre und in einem elektrostatisch abgeschirmten und dunklen Probenraum befand. Der Spannungsbereich der abgedeckt werden konnte war 10^{-4} - 10^2 V und die Ströme waren in einem Bereich 10^{-13} - 10^{-1} A meßbar. Die Probe wurden wie in Abbildung 4.3 dargestellt gepolt. Die Intensität der EL wurde über eine Si-Photodiode gemessen. Mittels diesem experimentellen Aufbau wurden über ein leicht verändertes bereits bestehendes LABVIEW-Programm mit Hilfe eines Computers Kennlinien aufgenommen, immer von 0V an beginnend nach positiven oder negativen Spannungen.

IU-Kennlinien wurden auch in einem zweiten experimentellen Aufbau mit einer KEITHLEY 236 Source-Measure-Einheit durchgeführt, wobei das Gerät mit einem eigens erstellten LABVIEW-Programm angesteuert wurde. Zunächst wurde 0V (Kurzschluß) an die Probe angelegt bis jeglicher Stromfluß unterhalb von 50pA war. Dann wurde die Spannung von 0V auf positive Spannungswerte, nachfolgend über 0V auf negative Spannungswerte und schließlich wieder auf

0V gefahren. Nach erneutem Kurzschluß bis zum Erreichen eines Stroms unter 50pA wurde der Zyklus in entgegengesetzter Richtungen durchgefahren. Auf diese Art und Weise konnte Information über die Vorwärts und Rückwärtscharakteristik der Bauelemente aus dem Gleichgewicht gewonnen werden. Weiterhin konnten Aufladungseffekte während der Messung, mindestens qualitativ untersucht werden. Auch diese Messungen fanden bei Raumtemperatur und in Stickstoff-Atmosphäre statt. Es wurde eine hohe Integrationskonstante gewählt und eine Verzögerungszeit zwischen den Spannungsmesspunkten von 1s eingestellt. Die EL-Kennlinie wurde in diesem Experiment nicht gemessen.

4.3.2 Kurzzeitspektroskopie der Ströme, Stromtransienten (IT)

Zur Ermittlung des zeitlichen Verhaltens des Stroms war es erforderlich einen Meßplatz zu errichten. Der einfache Aufbau ermöglichte es, sehr genaue Messungen durchzuführen. Spannungspulse wurden über einen HEWLETT PACKARD 3254A Universal Funktionsgenerator an die Probe angelegt und mittels eines HEWLETT PACKARD 54504A digitalisierendes Speicheroszilloskops die Spannung an einem parallel zur Probe geschalteten Widerstand (Shunt: $R_S = 47\Omega - 100\Omega$) zeitabhängig gemessen. Die Probe befand sich bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Behälter und in Stickstoffatmosphäre. Mit der Hilfe eines kompakten und übersichtlichen Programms, das mit LABVIEW erstellt wurde, konnten die Meßgeräte synchronisiert und die Empfindlichkeitsbereiche des Aufbaus optimal ausgenutzt werden, so daß über 10 Größenordnungen im Strom und 5 Größenordnungen in der Zeit gemessen werden konnten.

4.3.3 Dielektrische Spektroskopie (ZF)

Die dielektrische Spektroskopie wurde mit einem SCHLUMBERGER Solartron FR 1260 Impedanz-Analysator und ein NOVOCONTROL Breitband-Konverter in einem Temperaturbereich von 193K bis 353K durchgeführt. Die Proben wurden hierzu in ein Kryogeßäß eingebracht, dessen Temperatur mit einem Standardtemperaturregler und einem PT100-Widerstandes gesteuert wurde. Die Temperatur an der Probe selbst wurde mit einem FeRh-Temperaturfühler gemessen. Der untersuchte Frequenzbereich lag zwischen 100mHz und 10MHz. Die Oszillatorspannung betrug 250mV. Innerhalb dieser Spannungsgrenzen zeigten die Bauelemente eine symmetrische IU-Charakteristik. Mit diesem experimentellen Aufbau konnten Widerstände in einem Bereich von $100\mu\Omega$ bis $100T\Omega$ gemessen werden. Wie bei der Messung der IU-Kennlinien wurden auch bei diesen Versuchen vor jeder Messung die Proben kurzgeschlossen und abgewartet, bis sich ein Strom $<50\text{pA}$ einstellte.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Optische Charakterisierung von PPV

Im Rahmen des im Kapitel 3 entwickelten geometrischen Modells für PPV wird angenommen, daß die Phenyl- und Vinyl-Einheiten P und V mechanisch weitestgehend entkoppelt voneinander schwingen und die effektive Delokalisationslänge der Elektronen sich nicht weiter als über eine stilbenoide Einheit ausdehnt. Damit können P und V insgesamt 30 bzw. 12 Schwingungen ausführen, die eingeteilt werden in Streckungen (**str**) und Deformationen parallel (**idef**) und senkrecht zur Molekülebene (**adef**). Die *trans-cisoid*e Konformation der Polymerketten und die bevorzugte Aggregation in Fischgrät-Struktur resultiert in Dipol-Dipol-Kopplungen unter den Schwingungen und unter den elektronischen Anregungen, die zu charakteristischen Aufspaltungen und Reorganisationen der Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmter Energieniveaus führen. Mit der Hilfe der in den nächsten Abschnitten vorgestellten IR-, RM-, UV-Vis- und PL-Spektroskopie an PPV konnte die Modell-Vorstellung aus Kapitel 3 für dieses Polymer experimentell sehr gut bestätigt werden.

5.1.1 Molekulare Schwingungen in PPV

In Abbildung 5.1 sind die in situ IR-Spektren von PPV-, ace-PPV- und dmo-PPV-Filmen als Funktion der Konversionstemperatur dargestellt. Die entsprechenden, willkürlich auf den Peak bei ca. 1600cm^{-1} normierten RM-Spektren findet man in der Abbildung 5.2. Zunächst konzentrierte man sich auf das Homopolymer PPV. Der Konversionsprozeß aus dem Präkursor PXTC und die Durchführung der optischen Experimente wurden bereits ausführlich in Kapitel 4 beschrieben. Der erste wichtige Schritt bei der Interpretation der Schwingungsspektren ist die Identifizierung der im PXTC und PPCE durch die Substituenten THT und Cl hervorgerufenen Vibronen. Diese sind vorwiegend IR-aktiv und die detaillierte Analyse der IR-Spektren führt auf die in Tabelle 5.1 für THT gemachten Zuweisungen (siehe auch Anhang B). Neben den CH_2 -Gruppen des THT existieren aufgrund der THT- und Cl-Substitution auch an den Polymerketten CH - und CH_2 -Gruppen, deren **str**- und **idef**-Schwingungen in den Frequenzbereichen $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ bzw. $1400\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ zu finden sind. Allerdings treten dort auch Kombinationsbanden der p -substituierten P -Einheiten auf (siehe Anhang A), was die Zuordnung etwas erschwert. Die Identifizierung der

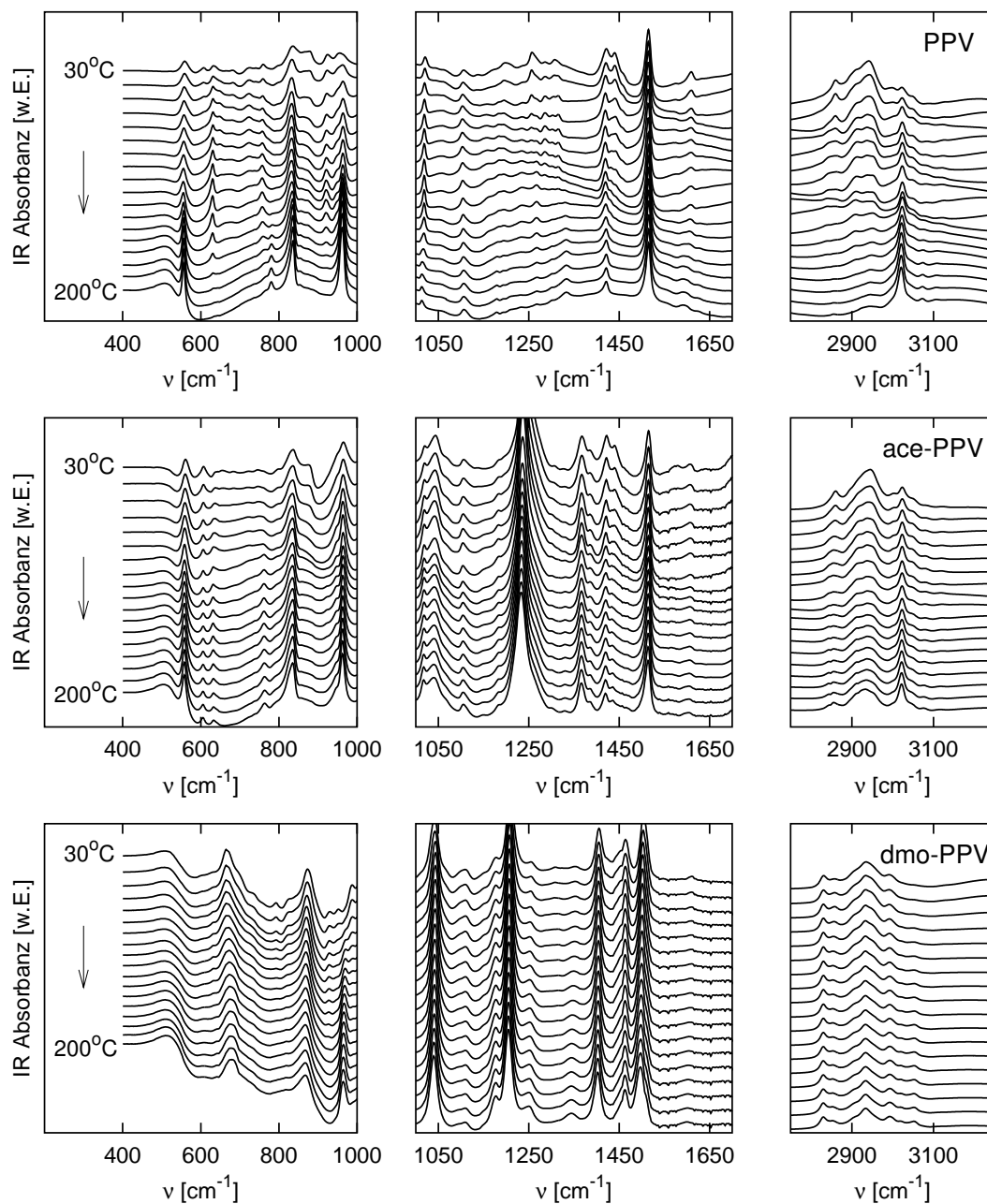


Abbildung 5.1: In situ IR-Spektren von PPV-, ace-PPV- und dmo-PPV-Filmen aus der Präpolymerroute als Funktion der Konversionstemperatur. Die Spektren sind bezüglich der Absorbanz um einen konstanten Wert gegeneinander versetzt.

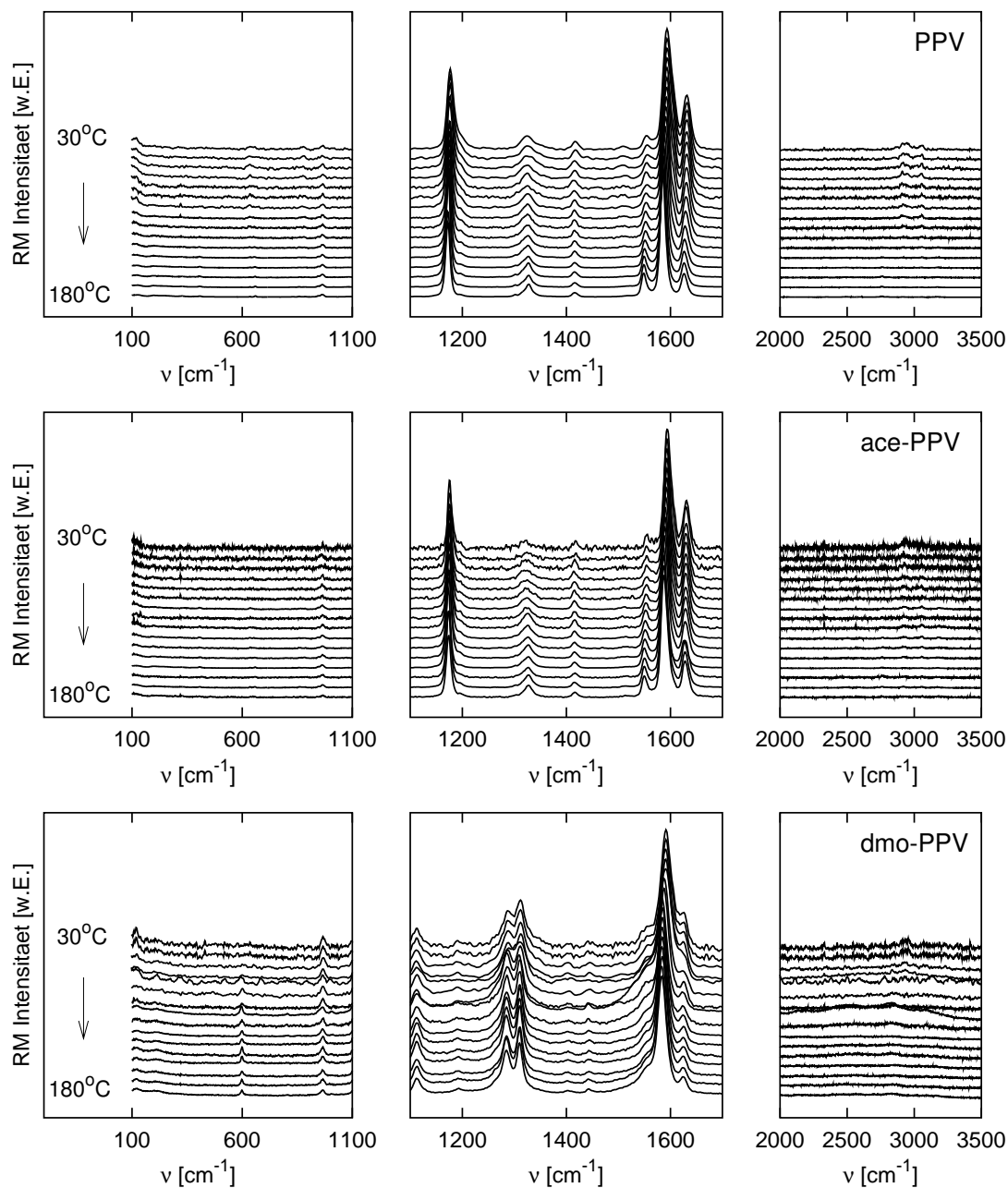


Abbildung 5.2: RM-Spektren von PPV-, ace-PPV- und dmo-PPV-Filmen aus der Präpolymerroute als Funktion der Konversionstemperatur. Die Spektren sind bezüglich der Intensität um einen konstanten Wert gegeneinander versetzt.

C–Cl-str-Schwingung ist ebenfalls nicht einfach, denn sie zeigt sich in der Regel im Frequenzintervall zwischen 400cm^{-1} und 1000cm^{-1} , also da, wo auch idf- und adef-Schwingungen von *P* zu finden sind. Daher ist ein Vergleich mit Poly-Vinyl-Chlorid (PVC) oder Poly-Xylylen-Chlorid (PXC) nicht geeignet. Bis heute existiert keine eindeutige und vollständige Interpretation der IR-aktiven Moden für PXTC, PPCE und PPV im Frequenzbereich 400cm^{-1} bis 1000cm^{-1} , weshalb die Konversion von PPV aus zwei Präkursoren PXTC und PXTB jeweils auf der Basis verschiedener Halogene Cl bzw. Br untersucht wurde. Wegen der unterschiedlichen atomaren

IR-aktive Schwingungsmoden von PXTC ^a , PXTB ^b , PPCE ^c , PPBE ^d			
Gruppe	[cm ⁻¹]	Gruppe	[cm ⁻¹]
$\nu_{\text{CC}}^{ab}(\text{THT})$ str	890	$\nu_{\text{CH}_2}^{abcd}$ idf	1460
$\nu_{\text{CC}}^{ab}(\text{THT})$ str	1135	$\nu_{\text{CH}_2}^{abcd}$ str	2860
$\nu_{\text{CH}_2}^{ab}(\text{THT})$ idf	1255	$\nu_{\text{CH}_2}^{abcd}$ str	2930
$\nu_{\text{CH}_2}^{ab}(\text{THT})$ idf	1305	$\nu_{\text{C-Cl}}^c$ str	650
$\nu_{\text{CH}_2}^{ab}(\text{THT})$ str	2995	$\nu_{\text{C-Br}}^d$ str	590

Tabelle 5.1: Schwingungsmoden charakteristischer Gruppen im THT-substituierten PXTC-Präkursor, im Cl-substituierten PPCE und im Br-substituierten PPBE. Bei PPBE liegt im Vergleich zu PPCE die C-Halogen str-Schwingung erwartungsgemäß bei einer niedrigeren Frequenz. a, b, c und d geben an, in welchem Polymer welche Schwingung beobachtet wird. Die detaillierte Analyse ist im Anhang B.1 zu finden.

Massen $M_{\text{Cl}} = 35.5$ und $M_{\text{Br}} = 79.9$ müssen in den halogensubstituierten PPCE und PPBE C–Cl- bzw. C–Br- str-Schwingungen bei unterschiedlichen Frequenzen $\nu_{\text{C-Br}} < \nu_{\text{C-Cl}}$ auftreten. Tatsächlich findet man einen stets reproduzierbaren Unterschied zwischen den IR-Spektren beider Polymere. Während die Präkursorspektren praktisch gleich sind (siehe Anhang B), erscheint während der Konversion jeweils eine charakteristische Schwingungsmode, in PPCE bei 650cm^{-1} und in PPBE bei 590cm^{-1} (siehe Abbildung 5.3 und Anhang B). Da $650\text{cm}^{-1}/590\text{cm}^{-1} = 1.10$ und mit den reduzierten Massen $m_{\text{red}}^{\text{C-Cl}} = 8.97$ und $m_{\text{red}}^{\text{C-Br}} = 10.43$ für C–Cl bzw. C–Br die Beziehung $\sqrt{m_{\text{red}}^{\text{C-Br}}/m_{\text{red}}^{\text{C-Cl}}} = 1.08$ gilt, wird der Zusammenhang $\sqrt{m_{\text{red}}} \sim \nu^{-1}$ aus Gleichung 3.3 erfüllt, so daß die Zuordnung $\nu_{\text{C-Cl}} = 650\text{cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{C-Br}} = 590\text{cm}^{-1}$ sehr vernünftig erscheint. Mit diesen Erkenntnissen kann man den chemischen Konversionsprozeß des PXTC (PXTB) über PPCE (PPBE) zu PPV anhand der in Abbildung 5.3 über die Konversionstemperatur aufgetragenen Intensitäten der CH₂-idf-Schwingungen des THT bei $\nu_{\text{THT}} = 1255\text{cm}^{-1}$ und der C–Cl- (C–Br-)str-Schwingungen wie folgt beschreiben. Man betrachte zunächst die chemische Konversion über den Cl-Präkursor. Nimmt man an, die IR-Intensität der Schwingungsmoden ν_{THT} und $\nu_{\text{C-Cl}}$ sei proportional zur Anzahl der entsprechenden chemischen Gruppen und der PXTC-Film wäre 100%-tig mit THT substituiert, so ergibt eine Abschätzung aus dem Vergleich der Intensitäten als Funktion der Konversionstemperatur, daß nach dem Evakuieren bei Raumtemperatur nur noch etwa 35% und nach dem einstündigen Heizen auf 40°C nur noch etwa 15% des Polymers THT-Substituiert ist. Da eine Cl-Substitution anfänglich nicht besteht ($\leq 1\%$), kann man unter der Annahme, daß nach der Konversion (also etwa für $T > 100^\circ\text{C}$) weniger als 1% des Polymers Cl-substituiert ist, abschätzen, daß der Substitutionsgrad mit Cl nach der Heizstufe bei

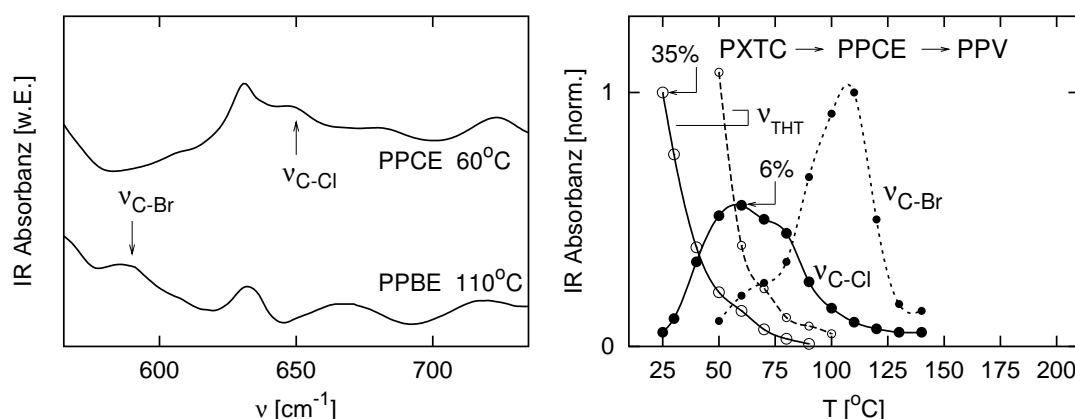


Abbildung 5.3: Links: IR-Spektren von PPCE und PPBE im Frequenzintervall charakteristischer C-Halogenstr-Schwingungen. Die gekennzeichneten Moden $\nu_{\text{C-Cl}}$ und $\nu_{\text{C-Br}}$ sind das einzige eindeutige Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden Polymeren. Rechts: Verlauf der IR-Intensitäten der C-Halogen (●) und der THT-CH₂ idelf-Schwingungen (○) während der Konversion der Präkursoren PXTx über PPxE zu PPV, wobei x=C(hlor) (—), B(rom) (---).

60°C ein Maximum von ca. 6% erreicht und nachfolgend wieder abnimmt, um bei etwa 100°C zu sättigen. Für $T > 100^\circ\text{C}$ ist das PXTC dann über PPCE in PPV konvertiert worden. Demnach sind bei 40°C bereits 4/5 der Substituenten abgespalten. Da die Cl-Substitution für $T < 60^\circ\text{C}$ nicht im gleichen Maße zunimmt, wie die THT-Substitution abnimmt, findet offenbar bereits in diesem Temperaturbereich eine Cl-Abspaltung statt. Es ist anzunehmen, daß die Rate der Cl-Abspaltung von der Umgebung der C-Cl-Bindungen abhängt, z.B. von benachbarten THT-Gruppen und/oder Doppelbindungen (siehe auch [Her97a]). Für $60^\circ\text{C} < T < 110^\circ\text{C}$ überwiegt dann die pyrolytische Cl-Abspaltung. Demgegenüber zeigt das PXTB nach dem Evakuieren eine THT-Substitution von immerhin noch 60% und nach der ersten Heizstufe bei 40°C von etwa 50%. Das Maximum der Br-Substitution in PPBE ist etwa doppelt so hoch, wie das der Cl-Substitution in PPCE und wird erst bei ca. 110°C erreicht, wobei eine Sättigung erst bei $T \geq 130^\circ\text{C}$ ersichtlich ist. Aus dem Vergleich der Verhältnisse der C-Halogen Banden zu Referenzmoden des P (z.B. die bei 835cm^{-1}) kann geschlossen werden, daß das konvertierte PPV aus dem Br-Präkursor etwa 2-3 Mal höher mit Br substituiert ist als das aus dem Cl-Präpolymer konvertierte PPV mit Cl. Zusammenfassend hat man dann die folgenden Ergebnisse: 1) Sowohl für PXTC wie auch für PXTB erfolgt zunächst eine verstärkte THT-Abspaltung, bei gleichzeitiger Halogen-Substitution; die Stabilität der C-Halogen-Bindung ist umgebungsabhängig. 2) Für PPCE ist die Cl-Substitution bei ca. 60°C maximal und die Cl-Abspaltung für $T > 100^\circ\text{C}$ abgeschlossen, womit PPV entstanden ist; 3) Für PPBE ist die Br-Substitution erst bei ca. 110°C maximal und die Abspaltung erst für $T \geq 130^\circ\text{C}$ abgeschlossen, wobei ein bedeutender Anteil des Polymers Br-substituiert bleibt (ca. 2-3%). Es sei angemerkt, daß die Abwesenheit von C-OH-, C-O- und C=O-Banden, eine ausschließliche Halogen-Substitution bekräftigt. 1) und 2) bestätigen und ergänzen die Ergebnisse, die HEROLD et al. [Her97a, Her99] zur Konversion des PXTC zu PPV mittels Röntgenmikroanalyse, Thermogravimetrie, Massenspektroskopie und Wärmestromanalyse machte. 3) ist im Einklang mit den Ergebnissen von NGUYEN et al.

[Ngu98], die mit der Hilfe von Photoelektronenspektroskopie und Elektronenspinresonanz feststellten, daß für eine gleichwertige Abspaltung des Halogens vom PPBE im Vergleich zum PPCE (Halogenkonzentration $\approx 1\%$) eine wesentlich höhere Temperatur notwendig ist (etwa 100-150°C mehr!). Im folgenden wird daher nur noch das PPV aus dem Präkursor PXTC weiter untersucht und zwei wichtige Temperaturen des Konversionsprozesses festgehalten und definiert: $T_{\text{THT}} = 60^\circ\text{C}$ ist die Temperatur bei der die THT-Abspaltung abgeschlossen ist und $T_0 = 110^\circ\text{C}$ die Temperatur bei der aus PXTC über PPCE das PPV entstanden ist. Hierbei wird angenommen, daß sobald die THT-Abspaltung abgeschlossen ist, die Cl-Substitution beendet wird, was durch das Maximum der C–Cl-Intensität in Abbildung 5.3 gekennzeichnet ist. Die Temperaturen T_{THT} und T_0 sind weitaus geringer als bereits veröffentlichte Temperaturen für die THT- und Cl-Abspaltung (150-300°C), was sicherlich auf die sehr geringe Heizrate von weniger als 2K/min zurückzuführen ist.

Mit den gemachten Erkenntnissen kann man nun einen Blick auf die IR-Spektren der Polymere ace-PPV und dmo-PPV werfen (siehe auch Anhang B). Das Polymer ace-PPV zeigt zusätzlich zu den typischen PPV-Schwingungen erwartungsgemäß auch die durch den *acetoxo*-Substituenten inhärenten C–O-, C=O- und CH₃-Schwingungsmoden (siehe Tabelle in Abbildung 5.4). Weiterhin treten wie beim PXTC und PPCE die durch die Substitution vorhandenen CH- und CH₂-Schwingungen auf der Polymerkette auf. In ace-PPV ist der Verlauf der Konversion nahezu identisch zum Homopolymer PPV. Die endgültige Abspaltung von THT und Cl des Derivates erfolgt wie beim Homopolymer bei ca. T_{THT} bzw. T_0 . Eine leichte Verschiebung zu kleineren Temperaturen (ca. 10°C) für die jeweiligen Prozesse könnte damit zusammenhängen, daß die *acetoxo*-Substituenten das Zusammenrücken der Polymerketten verhindern und somit die Abspaltung der relativ flüchtigen Gruppen THT und HCl erleichtern. Das Polymer dmo-PPV zeigt eher wenig Gemeinsamkeiten zum Homopolymer. Es sind zwar die zu erwartenden Schwingungsmoden von C–O- und CH₃-Gruppen zu beobachten und auch die *doppelte p*-Substitution der *P*-Einheiten, die für das Spektrum im Bereich 500-850cm⁻¹ (zwei isolierte Ring-CH) und für die Aufspaltung der Mode bei 1500cm⁻¹ (*Inversionsaufspaltung*) verantwortlich ist (siehe Anhang B), doch die chemischen Vorgänge während der Konversion, sind im Vergleich zum Homopolymer und seinem *acetoxo*-Derivat kaum zu erkennen. Es zeigt sich bei 650cm⁻¹ eine leichte Schulter an der $\nu_{\text{P-OCH}_3}$ Mode bei 695cm⁻¹, die auf eine Cl-Substitution hinweisen würde und auch bei 1305cm⁻¹ sieht man eine vermeintliche THT-Mode, aber es fehlen deutlichere Hinweise für die Existenz der entsprechenden Gruppen. Der Substitutionsgrad mit THT und Cl muß daher schon sehr früh während der Konversion sehr gering sein. Der getrocknete Präpolymerfilm des dmo-PPV ist im Gegensatz zu den getrockneten Präkursorfilmen des PPV und des ace-PPV auch nicht mehr löslich, was bereits auf das Fehlen lösungsvermittelnder Gruppen hindeutet. In Abbildung 5.4 ist die FWHM der *P*-Schwingung $\nu_{19\text{B}}$ bei 1515cm⁻¹ als Funktion der Konversionstemperatur für alle drei Polymere aufgetragen. Den Verläufen ist zu entnehmen, daß für dmo-PPV die chemischen Vorgänge für $T > 50^\circ\text{C}$ abgeschlossen sein könnten. Für $T < T_0$ sind also die drei Polymere mit großer Wahrscheinlichkeit den selben chemischen Prozessen unterworfen. Oberhalb von T_0 offenbaren sich allerdings signifikante Unterschiede, die im Folgenden genauer untersucht werden sollen.

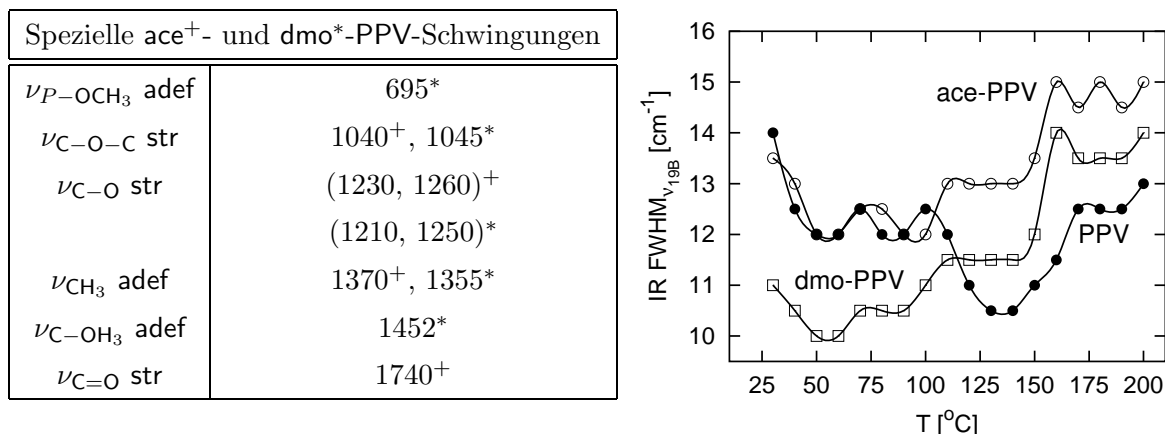
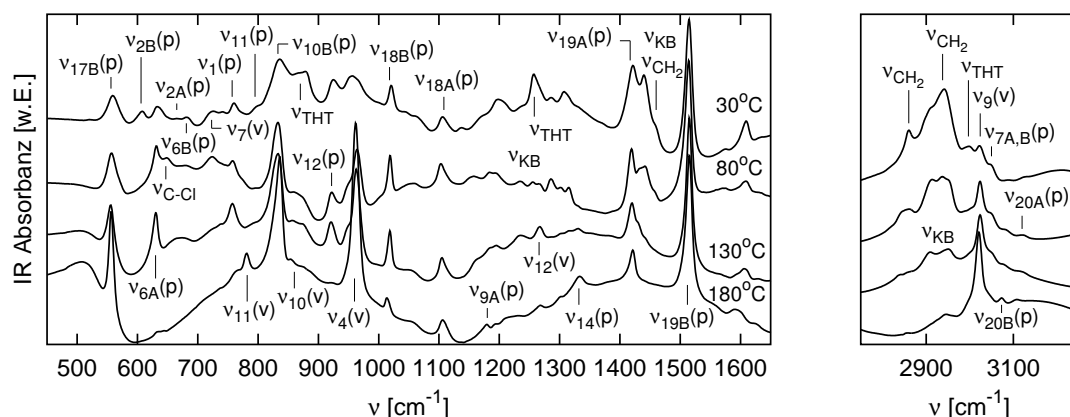


Abbildung 5.4: Links: Substitutionsspezifische Schwingungsmoden in ace-PPV und dmo-PPV. Eine Aufstellung der Schwingungsmoden für diese Polymere ist im Anhang B.2 zu finden. Rechts: FWHM der P-Schwingung ν_{19B} bei 1515cm^{-1} als Funktion der Konversionstemperatur für die drei Polymere PPV, ace-PPV und dmo-PPV.

Unter Berücksichtigung der bisher gewonnenen Erkenntnisse über den chemischen Konversionsprozeß, ist es nun möglich die *P*- und *V*-Schwingungen für PPV und seine Derivate zu finden. Zunächst betrachte man wieder das Homopolymer PPV. In Abbildung 5.5 sind nochmals ausgewählte IR-Spektren des Konversionsprozesses aufgetragen und die wichtigsten Schwingungen gekennzeichnet und in der beigefügten Tabelle zusammengefasst. Die detaillierte Interpretation der Spektren findet man in Anhang A. Die Frage, die sich unweigerlich stellt ist: Wenn man PPV bereits nach einer Konversion bei etwa T_0 erhält, was bedeuten dann die weiteren Änderungen in den IR-Spektren für $T > T_0$? Da eine Zerstörung des Materials erst bei ca. 550°C stattfindet, liegt es nahe zu vermuten, daß es sich bei der Erwärmung über T_0 um einen reinen *Temperungsprozeß* handelt. Man betrachte hierzu Abbildung 5.6. Dort ist eine DSC-Kurve als Funktion der Konversionstemperatur dargestellt (aus [Her97a]), die wie folgt interpretiert werden kann. Zu erkennen sind im wesentlichen zwei endotherme Prozesse. Für $T < 75^\circ\text{C}$ beobachtet man einen Anstieg des Wärmeflusses, der mit der Abspaltung des THT in Verbindung gebracht wird. Nachfolgend ist ein etwas steilerer Anstieg zu erkennen, der in dem Peak bei 80°C mündet. Dieser wird der Abspaltung des Cl zugeordnet, die mit der abrupten Sättigung des Wärmeflusses bei etwa $100\text{--}110^\circ\text{C}$ ($= T_0$) offenbar beendet ist. Bei einer Temperatur T_a mit $150^\circ\text{C} < T_a < 180^\circ\text{C}$ zeigt sich der zweite Prozeß, der den bisherigen Ergebnissen zufolge, einen strukturellen Ursprung haben muß. Damit würden die IR-Spektren oberhalb von T_0 Informationen über die intra- und intermolekulare Struktur des PPV enthalten. Die Heizrate bei der DSC-Messung betrug 2K/min , so daß die Temperaturen als *gute* Anhaltswerte anzusehen sind. Die Aufklärung der strukturellen Prozesse für $T > T_0$ soll nun im Folgenden durch die Analyse der IR-Intensitätsverläufe typischer *P*- und *V*-Schwingungen des PPV erreicht werden. In Abbildung 5.6 sind solche charakteristischen Intensitäten über die Konversionstemperatur aufgetragen. Der Intensitätsverlauf I_1 entspricht der *P*-Schwingung $\nu_{2B}(P)$ bei 606cm^{-1} . Sie ist bereits im PXTC deutlich erkennbar, verliert aber bis etwa 80°C die gesamte Intensität.



IR-aktive Schwingungsmoden von PPV							
P	$[\text{cm}^{-1}]$	P	$[\text{cm}^{-1}]$	P	$[\text{cm}^{-1}]$	V	$[\text{cm}^{-1}]$
$\nu_{17B}^\perp(b_2)$	555	$\nu_{10B}^\perp(b_2)$	835	$\nu_{19B}^\parallel(b_1)$	1515	$\nu_7(a_u)$	723
$\nu_{2B}(b_1)$	606	$\nu_{12}(b_1)$	922	$\nu_{8B}(b_1)$	1593	$\nu_{11}^\parallel(b_u)$	784
$\nu_{6A}(b_1)$	630	$\nu_{18B}^\parallel(b_1)$	1017	$\nu_{8A}(a_1)$	1607	$\nu_{10}(b_u)$	860
$\nu_{2A}(a_1)$	665	$\nu_{18A}(a_1)$	1105	$\nu_{7B}^\perp(b_1)$	3035	$\nu_4^\perp(a_u)$	964
$\nu_{6B}(a_1)$	682	$\nu_{9A}^\parallel(a_1)$	1180	$\nu_{7A}(a_1)$	3050	$\nu_{12}(b_u)$	1266
$\nu_1^\parallel(a_1)$	757	$\nu_{14}(a_1)$	1335	$\nu_{20B}^\perp(b_1)$	3073	$\nu_9(b_u)$	3022
$\nu_{11}^\perp(b_2)$	795	$\nu_{19A}(a_1)$	1419	$\nu_{20A}(a_1)$	3110		

Abbildung 5.5: Oben: Ausgewählte in situ IR-Spektren vom Konversionsprozeß des PPV mit der Kennzeichnung der wichtigsten Schwingungsmoden. Unten: Schwingungsmoden der P- und V-Einheiten in PPV. Die Bezeichnungen der Schwingungen enthalten die Nummer, die Polarisierung bezüglich der Polymer-Längsachse und den Symmetriecharakter (siehe Anhang A).

Allgemein handelt es sich bei $\nu_{2B}(P)$ um eine Ringdeformation, die besonders bei *schweren* Substituenten aktiv wird [Col75]. Hiermit erklärt sich die Ähnlichkeit zum Intensitätsverlauf der THT-Moden (siehe Abbildung 5.3). Die Abnahme der Substitution mit den *sperrigen* THT-Gruppen wird die sterische Freiheit der P- und V-Einheiten zunächst erhöhen, so daß z.B. die adef-Schwingung bei $\nu_7(V)=723\text{cm}^{-1}$ und die idef-Schwingungsmoden $\nu_{10}(V)=860\text{cm}^{-1}$ sich in ihrer Intensität wie I_2 verhalten, also zunehmen. Bei diesen Moden schwingen die P und V gegeneinander. Ähnlich wie I_2 verhält sich auch der Intensitätsverlauf der C–Cl-str-Mode (siehe Abbildung 5.3). Im Temperaturbereich $T < 100^\circ\text{C}$ muß das Polymer als eine Mischung aus PPV-, PXTc- und PPCE-Anteilen angesehen werden, also prinzipiell als *verdünntes* PPV in einer PXTc/PPCE Matrix. Dabei hängt die sterische Freiheit von der Verdünnung ab. Die Elimination des Cl ist verantwortlich dafür, daß die sterische Freiheit wieder abnimmt, was durch die Abnahme von I_2 oberhalb 70°C - 80°C wiedergegeben wird. Mit der Erniedrigung von I_1 steigen auch I_3 und $I_4^{P,V}$ an. Der Intensitätsverlauf I_3 spiegelt das Verhalten typischer P-idf-Schwingungen substituierter Benzene bei $\nu_{6A}(P)=630\text{cm}^{-1}$, $\nu_1(P)=757\text{cm}^{-1}$ und bei $\nu_{12}(P)=922\text{cm}^{-1}$ wieder.

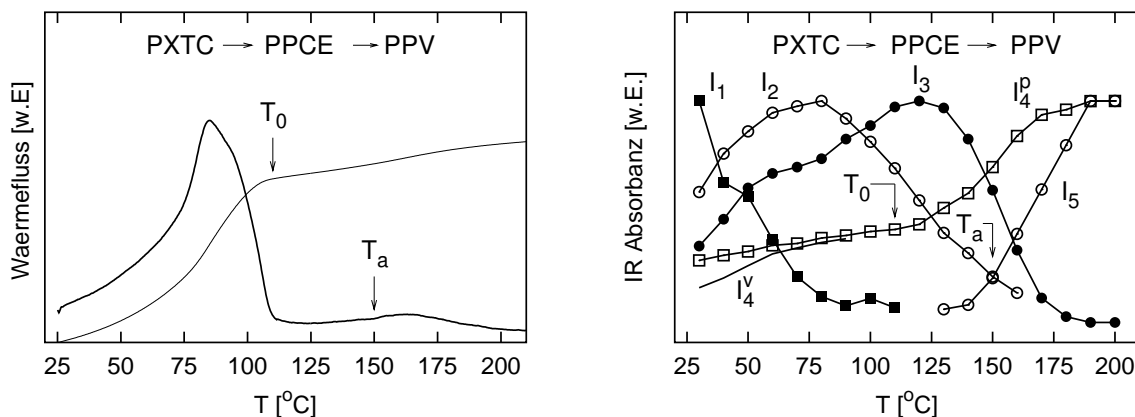


Abbildung 5.6: Links: Dicke Linie: DSC-Kurve des Konversionsprozesses von PPV bei einer Heizrate von 2K/min (aus [Her97a]); Dünne Linie: Integrierte DSC-Kurve. Rechts: Intensitätsverlauf repräsentativer Schwingungen des PPV während der Konversion: I_1 : $\nu_{2B}(P)$, (P-X); I_2 : $\nu_7(V)$, (P, V adef+idef); I_3 : $\nu_1(P)$, (P, C-C-idef); $I_4^{P,V}$: $\nu_{10B}(P), \nu_4(V)$, (P, V C-H-adeq); I_5 : $\nu_{11}(V)$, (P-V str).

Es wird angenommen, daß die Zunahme dieser Intensitäten im wesentlichen zwei Ursachen hat. Erstens ist es die sich erhöhende Steifigkeit der Polymerketten, insbesondere aufgrund der Zunahme von V-Doppelbindungen für $T < 100^\circ\text{C}$, denn die Deformation der P-Ringe ist bei diesen Schwingungen nicht unerheblich. Zweitens deutet die Erniedrigung der FWHM dieser Moden für $100^\circ\text{C} \leq T < 140^\circ\text{C}$ darauf hin, daß eine *Homogenisierung* stattfindet (siehe auch [Feh98]), insbesondere die Abnahme von Abweichungen von der C_{2v} - und C_{2h} -Symmetrie für P bzw. V durch eine einheitliche Planarisierung der Polymerketten in *trans-cisoider* Konformation.

Die Intensitätsverläufe $I_4^{P,V}$ repräsentieren CH-adeq-Schwingungen der P- und V-Einheiten. I_4^P gibt den Verlauf $\nu_{17B}(P)$ bei 555cm^{-1} , $\nu_{10B}(P)$ bei 835cm^{-1} wieder. Für $T > 75^\circ\text{C}$ entspricht dieser Verlauf auch jenem der CH-adeq-Schwingung $\nu_4(V)$ der V-Einheiten bei 964cm^{-1} , I_4^P und I_4^V sind also praktisch nicht zu unterscheiden. Unterhalb von 75°C erkennt man allerdings, daß I_4^V etwas steiler als I_4^P ist, was dadurch erklärt wird, daß in diesem Temperaturbereich die meisten V-Doppelbindungen entstehen. Generell wird als Indiz für die Entstehung der V-Gruppen die Zunahme von I_4^V bei ca. 150°C gewertet. Nimmt man an, daß die Intensität I der Absorbanz proportional zur Anzahl N absorbierender Spezies ist, dann gilt $I_4^V \sim N^V$. Das würde bedeuten, daß wenn bei 200°C PPV zu 100% V-Doppelbindungen besitzt, die Menge an solchen Gruppen im Temperaturbereich $T \leq T_0$ erst etwa 65% beträgt. Das heißt aber, daß ca. 35% des Polymers bis T_0 noch substituiert ist, was aber aufgrund der bisher gemachten Erkenntnissen ausgeschlossen werden muß. Hingegen ist die Menge N^P an P-Einheiten über den gesamten Konversionsprozeß konstant. Die Intensitätsänderung von $I_4^P \sim N^P$ um die 150°C , wie der Prozeß in der DSC bei der gleichen Temperatur, kann daher nur einen *physikalischen* Ursprung haben. Es erscheint deshalb sinnvoller, die Zunahme beider Intensitäten I_4^P und I_4^V für $T \geq 150^\circ\text{C}$ als strukturell bedingt zu interpretieren. Zusammenfassend stellt man dann fest, daß die Menge N^V an V-Einheiten bis etwa 75°C merklich zunimmt und für $T \geq T_0$ mit Sicherheit eine Konstante ist. Weitere Änderungen bei höheren Temperaturen spiegeln *nicht* die Erhöhung

der Konjugation wieder, sondern eine Veränderung in der inneren Struktur des Polymergefüges. In diesem Zusammenhang muß man auch die Abnahme der Intensität I_3 gesehen werden. Die Intensitätsverläufe I_3 und $I_4^{P,V}$ um die 150°C lassen sich mit Hilfe der so genannten *Aggregationsbande* bei $\nu_{11}(V)=784\text{cm}^{-1}$, deren Intensität durch I_5 wiedergegeben wird, sehr gut erklären. Diese außerordentlich wichtige Schwingungsmode erscheint erst bei der Ausbildung von Aggregationsdomänen bzw. kristallinen Bereichen im Polymerfestkörper, wie zum ersten Mal von BRADLEY beobachtet [Bra87]. Da sich die Aggregationsbande bei etwa 150°C erkennbar manifestiert, soll hier im Einklang mit den Ergebnissen aus der DSC-Messung (siehe Abbildung 5.6) die kritische Temperatur $T_a=150^\circ\text{C}$ definiert werden, bei der PPV beginnt, zu aggregieren. In Kapitel 3, Abschnitt 3.2 wurde dargestellt, wie Schwingungszustände auf benachbarten Polymerketten miteinander wechselwirken können, wobei in Abhängigkeit des intermolekularen Abstandes die Aggregation der Polymerketten eine Reorganisation der Übergangswahrscheinlichkeiten und somit der IR-Intensitäten zur Folge hat. Dabei ist weiterhin die relative Lage der schwingenden Spezies von großer Bedeutung. Mit Gleichung 2.15 und den Gleichungen 3.8-3.12 ergeben sich für PPV in Fischgrät-Struktur 3 Kopplungsmöglichkeiten zwischen einer Polymerkette K und einer Polymerkette L , was in Abbildung 3.2 anschaulich dargestellt wird. Es koppeln effektiv *idef*-Vibronen, senkrecht zur Kette K mit *adef*-Vibronen, senkrecht zu Kette L . Sie liegen parallel zueinander, doch können sie Seite an Seite oder in Reihe orientiert sein. Im ersten Fall wird bei Aggregation die Bande mit der höheren Energie der Bande mit der niedrigen Energie Intensität entziehen, im zweiten Fall ist es anders rum. Zusätzlich gibt es noch die Kopplung der Schwingungszustände die entlang der Achse der Polymerketten wirken.

In PPV werden die in Abbildung 5.7 dargestellten intermolekularen Kopplungen besonders gut beobachtet. Im ersten Fall handelt es sich um die Wechselwirkung zwischen den Schwingungen bei $\nu_1(P)$ bei 757cm^{-1} und bei $\nu_{10B}(P)$ bei 835cm^{-1} . Hier liegen die Übergangsdipolmomente Seite an Seite, so daß der letztere Zustand dem ersteren Intensität entzieht (man betrachte hierzu die Spektren in Abbildung 5.1 oder die Intensitätsverläufe in Abbildung 5.6). Der geometrieabhängige Kopplungsterm ist erwartungsgemäß positiv (siehe Gleichung 3.10: $g_{\nu_{10B}}^{\nu_1} = 0.922$). Im zweiten Fall wechselwirken die Vibronen mit Frequenzen $\nu_{17B}(P)$ bei 555cm^{-1} und $\nu_{6A}(P)$ bei 630cm^{-1} . Hier ist die Anordnung der Übergangsdipolmomente in Reihe, so daß der erstere Zustand auf Kosten des letzteren Intensität gewinnt. Der geometrieabhängige Kopplungsterm ist dementsprechend negativ (siehe Gleichung 3.11: $g_{\nu_{6A}}^{\nu_{17B}} = -1.65$).

Man kann nun mit der Hilfe von Gleichung 2.15 über die Intensitäten der oben besprochenen Schwingungen den intermolekularen Abstand r_i zwischen den Polymerketten als Funktion der Konversionstemperatur berechnen. Dazu formt man die Gleichung so um, daß anstatt der Übergangswahrscheinlichkeiten und Übergangsdipolmomente die Intensitäten f berücksichtigt werden [Tin60, Rho61] (siehe auch Kapitel 2). Da weiterhin in erster Näherung nur zwei Zustände miteinander koppeln, entfällt die Summe und es ergibt sich z.B. für den ersten der beiden oben besprochenen Fälle:

$$F_{\nu_{10B}} \sim f_{\nu_{10B}} - b \frac{f_{\nu_{10B}} f_{\nu_1}}{E_{\nu_1}^2 - E_{\nu_{10B}}^2} \frac{g_{\nu_{10B}}^{\nu_1}}{(r_i)^3}. \quad (5.1)$$

Die Intensität $f_{\nu_{10B}}$ steht für die *natürliche* Übergangswahrscheinlichkeit in den Zustand bei $\nu_{10B}(P)$. Das entsprechende IR-Spektrum des *chemisch konvertierten*, dennoch *nicht aggregierten*

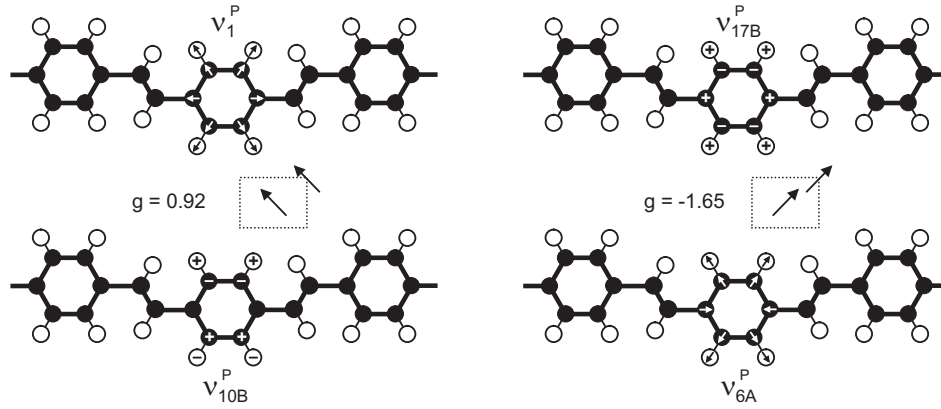


Abbildung 5.7: Intramolekulare Schwingungen des PPV, die beim Konversionsprozeß in intermolekulare Wechselwirkung treten. Aufgrund der Fischgrät-Struktur der aggregierten Polymerketten wechselwirken immer die idenf-Schwingungen einer Polymerkette mit den adef-Schwingungen der Nachbarkette. Links: Die Übergangsdipolmomente liegen Seite an Seite. Rechts: Die Übergangsdipolmomente liegen in Reihe. Die g-Werte stammen aus Gleichungen 3.10 und 3.11. Zur Anordnung der Dipolmomente auf benachbarten Polymerketten siehe auch Abbildung 3.2 d.

PPV wird als jenes bei 120°C angesetzt. Aufgrund der Aggregation wird der Zustand 10B mit dem Zustand 1 in Wechselwirkung treten und seine Intensität auf den beobachteten Wert $F_{\nu_{10B}}$ ändern, wobei sich dann auch die Intensität f_{ν_1} ändert. Da bis auf r_i alle anderen Größen konstant sind, gilt also:

$$(F_{\nu_{10B}}^x - f_{\nu_{10B}}^{120}) \sim \frac{f_{\nu_{10B}}^{120} f_{\nu_1}^x}{(r_i^x)^3}, \quad (5.2)$$

wobei der hochgestellte Index die Konversionstemperatur in °C angeben soll. Im aggregierten Zustand beträgt der intermolekulare Abstand $r_a \approx 5 \text{ \AA}$ (siehe Abbildung 3.1). Mit diesem Wert und den IR-Intensitäten bei 180°C läßt sich dann die Gleichung

$$r_i^x = r_a^{180} \sqrt[3]{\frac{f_{\nu_1}^x}{f_{\nu_1}^{180}} \left(\frac{F_{\nu_{10B}}^{180} - f_{\nu_{10B}}^{120}}{F_{\nu_{10B}}^x - f_{\nu_{10B}}^{120}} \right)} \quad (5.3)$$

aufstellen. Zu jedem IR-Intensitäten-Paar ($F_{\nu_{10B}}^x, f_{\nu_1}^x$) kann man hiermit in Referenz zum endgültigen intermolekularen Abstand $r_a^{180} = 5 \text{ \AA}$, den Aggregationsgrad über einen *mittleren* Abstand r_i^x bei der Temperatur x angeben. In Abbildung 5.8 ist dieser Abstand und die Intensitäten $F_{\nu_{10B}}^x$ und $f_{\nu_1}^x$ als Funktion der Konversionstemperatur aufgetragen. Eine merkliche Aggregation findet bei etwa 9 \AA (T_a) statt. Die andere in PPV beobachtete Kopplung zwischen den Schwingungen $\nu_{17B}(P)$ bei 555 cm^{-1} und $\nu_{6A}(P)$ bei 630 cm^{-1} führt zu sehr ähnlichen r_i -Werten, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen wird (siehe Abbildung 5.8).

Vergleicht man das Verhältnis der besprochenen Schwingungsmoden für PPV und ace-PPV dann ergibt sich im substituierten Derivat ein endgültiger intermolekularer Abstand, der größer 10 \AA sein muß. ace-PPV kann somit als verdünntes PPV betrachtet und die *acetoxo*-Substituenten als intermolekulare Abstandshalter (*Spacer*) gedeutet werden. In dmo-PPV sind keine klaren Reorganisationen der Intensitäten zu beobachten, was darauf hindeutet, daß sich eine *andere*

intermolekulare Ordnung einstellt oder gar keine; gezeigt hat sich, daß Letzteres der Fall ist [?]. Dies ist auch zu erwarten, denn die Substitution am *P*-Ring im dmo-PPV verhindert mit Sicherheit eine geordnete Aggregation in Fischgrät-Struktur.

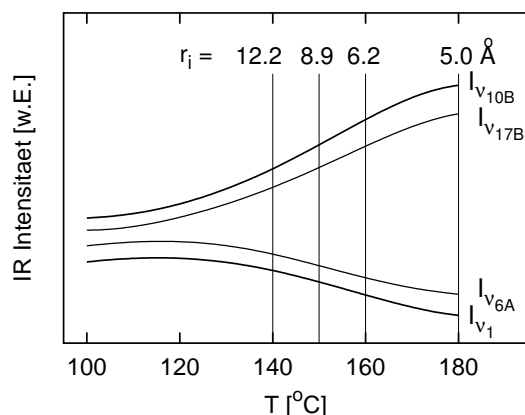


Abbildung 5.8: Intensitäten $I_{\nu_{10B}}$, I_{ν_1} und $I_{\nu_{17B}}$, $I_{\nu_{6A}}$ der Schwingungen bei $\nu_{10B}(P) = 835\text{cm}^{-1}$ (adef), $\nu_1(P) = 757\text{cm}^{-1}$ (idef) und $\nu_{17B}(P) = 555\text{cm}^{-1}$ (adef), $\nu_{6A}(P) = 630\text{cm}^{-1}$ (idef) als Funktion der Konversionstemperatur. Zu jedem Wertepaar wurde mit Gleichung 5.3 der mittlere intermolekulare Abstand r_i bestimmt. Als Referenzabstand diente der intermolekulare Abstand von 5\AA , den man für in Fischgrät-Geometrie aggregierten PPV-Ketten findet [Bra87]. Eine merkliche Aggregation (Temperatur $T_a = 150^\circ\text{C}$) findet ab einem Abstand von etwa 9\AA statt.

Das Auftreten der Aggregationsbande $\nu_{11}(V)$ bei 784cm^{-1} scheint nicht aus der Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Schwingungen, etwa auf Nachbarketten, herzurühren. Da die Schwingung entlang der Polymerkette polarisiert ist [Bra86, Bra87], ist dies auch nicht zu erwarten, denn energetisch gesehen existiert in unmittelbarer Nähe keine Schwingung mit gleicher Symmetrie. Deshalb ist anzunehmen, daß diese Schwingung auf der isolierten Kette, aus strukturellen Gründen, keine deutliche Änderung des Dipolmomentes bewirkt. Die intermolekulare Aggregation der Polymerketten beeinflusst bzw. verändert offenbar die intramolekulare Struktur derart, daß die Aggregationsbande aktiviert wird bzw. das Dipolmoment nun deutlich beim Ausführen dieser Schwingung verändert wird. Wegen ihrer Polarisierung ist auch anzunehmen, daß es sich um eine C–C-idef-Deformation handelt, denn CH-idef-Schwingungen sind eher bei Wellenzahlen $> 1000\text{cm}^{-1}$ zu finden und unterhalb von 1000cm^{-1} sind vorwiegend CH-Schwingungen senkrecht zur Ebene des Moleküls aktiv. In der vorliegenden Arbeit wird daher angenommen, daß es sich bei der so genannten Aggregationsbande um eine Schwingung der *P*- gegen die *V*-Einheiten und umgekehrt handelt, die bei der Ausbildung der *trans-cisoiden* Helix aktiviert wird und damit die intramolekulare Ordnung der Polymerkette widerspiegelt. Ob die Polymerketten bei Aggregation *planarer* oder *verdrillter* werden, läßt sich mit der IR-Spektroskopie nicht feststellen doch deuten die Ergebnisse aus der UV-VIS-Spektroskopie im nächsten Abschnitt 5.1.2 darauf hin, daß bei der Aggregation der Polymerketten eine *Erhöhung* der gegenseitigen Verkipfung der *P*-Einheiten stattfindet. Die Aktivierung solcher durch Kristallisation oder Aggregation induzierter *Helix-spezifischer* Schwingungsmoden beobachtet man z.B. in Polypropylen oder auch in Biopolymeren [Bow92]. Somit beschreibt $\nu_{11}(V)$ keine *echte* Kristallinitäts- oder Aggregationsbande, ihr Ursprung ist intramolekular, ihr Auftreten intermolekular bedingt. Zur Klassifizierung der Schwingungen die von der inter- und intramolekularen Organisation beeinflusst werden, sei auf ZERBI et al. und BOWERS et al. verwiesen [Zer64, Bow92].

Neben dem Einfluß der intermolekularen Organisation auf die Schwingungen des PPV wurde in Kapitel 3 auch der mögliche Einfluß der Elektronendelokalisation auf die IR-aktiven Schwingungen angesprochen. Zu erwarten wäre vor allem eine bathochrome Verschiebung der Schwingungsenergien mit zunehmender Delokalisation der Elektronen, also eine Aufweichung der Bindungen. Während des gesamten Konversionsprozesses des PXTC zu PPV ist aber keine solche signifikante Verschiebung zu beobachten. Aus Abschnitt 3.2 ist aber bekannt, daß die Intensität einer beliebigen Schwingungsmoden von der Änderung des Übergangsdipols mit der Schwingungskordinate $\partial_Q \vec{\mu}(Q)$ abhängt, womit auch ein Term $\partial_Q e_j(Q)$ an Bedeutung gewinnt. Sind die Kernladungen konstant, dann wird $\partial_Q e_j(Q) \approx 0$ gelten. In sp^2 -hybridisierten Systemen gilt aber $\partial_Q e_j(Q) \neq 0$ aufgrund der etwas mehr beweglichen Elektronen in den Doppelbindungen. Dies wird in der Theorie des Ladungsflusses von PERSON und ZERBI et al. [Per82, Zer87] beschrieben, nach der C–H-*adef*-Schwingungen wenig durch die Elektronen beeinflusst werden, im Gegensatz zu C–H-*idef*-Schwingungen (siehe Abschnitt 3.2). Das bedeutet, daß man die effektive Konjugationslänge eines konjugierten Polymers am *idef*/*adef*-Intensitätsverhältnis abschätzen kann [Zer87]. Je ausgebildeter die Elektronendelokalisation ist, umso kleiner ist dieses Verhältnis.

Da für den Konversionsprozeß des PXTC zu PPV eine derartige Untersuchung des Elektronensystems mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht bekannt ist, werden die *idef*-Schwingungen des Polymers nun genauer untersucht. In Abbildung 5.9 sind die Intensitäten typischer *P-idef*- und *-adef*-Schwingungen $\nu_{18A}(P)$ bzw. $\nu_{10B}(P)$ und *V-str*- und *-adef*-Moden $\nu_9(V)$ bzw. $\nu_4(V)$ über die Konversionstemperatur aufgetragen. Eine Abnahme der *idef*-Schwingungen ist weder für *P* noch für *V* erkennbar obwohl eine Vergrößerung der Konjugationslänge die Abnahme beider Intensitäten *fordert*. Die Erhöhung der Intensität der *adef*-Schwingungen oberhalb von T_a erniedrigt natürlich die Intensitätsverhältnisse, doch soll gerade der Verlauf der Intensität der *adef*-Schwingungen nicht derart stark von dem Elektronensystem abhängen sondern jener der *idef*-Schwingungen. Dieses Ergebnis *entkräftet* weiterhin das Konjugationslängenkonzept und spricht *für* eine geringe Konjugation auf der PPV-Kette und *für* einen erheblichen Einfluß der intermolekularen Aggregation auf die intramolekularen Schwingungen. Das in Kapitel 3 entwickelte Modell für PPV vermag also daher die Schwingungseigenschaften des *konjugierten* Polymers PPV besser zu erklären. Bevor die IR-Schwingungsanalyse vorerst beendet wird, soll nochmal zusammenfassend ein Blick auf die *ace*- und *dmo*-Derivate geworfen werden. Die IR-Spektren des *ace*-PPV während der Konversion führen zu drei entscheidenden Erkenntnissen: 1) Die Schwingung bei 605cm^{-1} bleibt erhalten womit die Präsenz der schweren *ace*-Gruppe in der Nähe der *P*-Ringe bestätigt wird. 2) Es findet kein signifikanter Intensitätsaustausch zwischen benachbarten Schwingungen wie im PPV statt, womit in diesem Polymer die Aggregation offenbar unterdrückt wird. Tatsächlich kann man *ace*-PPV als *verdünntes* PPV betrachten, in einer *ace*-substituierten Matrix. Die *ace*-Gruppen wirken also als intermolekulare Abstandhalter (*Spacer*). 3) Die PPV-Segmente im *ace*-PPV zeigen nicht die selbe *Verdrillung*, wie das aggregierte Homopolymer, die *Aggregationsbande* wird also nicht aktiviert. Bezüglich *dmo*-PPV gelangt man zu dem Ergebnis, daß oberhalb T_0 keine signifikanten intra- oder intermolekularen Umordnungseffekte stattfinden, dieses Polymer liegt sehr wahrscheinlich ungeordnet vor. Als nächstes soll das Elektronensystem vom Homopolymer PPV mit der Hilfe von RM-Spektroskopie

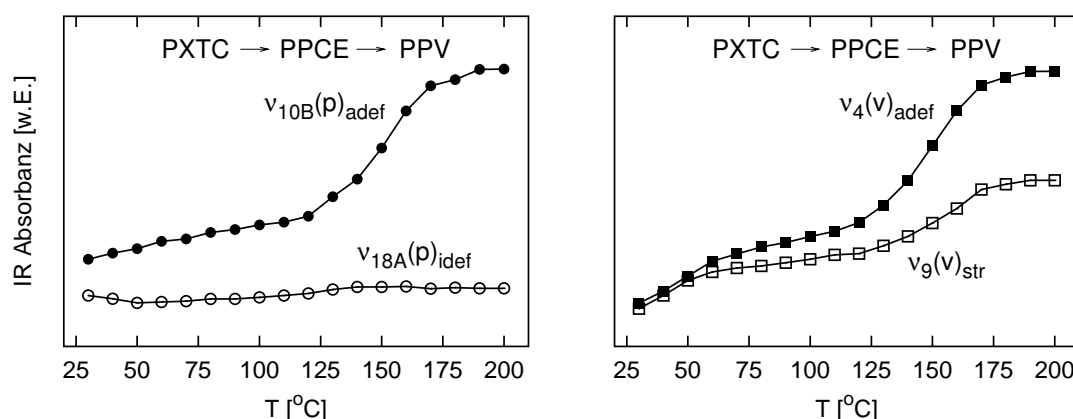


Abbildung 5.9: Links: IR-Absorbanz von idf- und adef- Schwingungen des P und Rechts: IR-Absorbanz von str- und adef-Schwingungen des V während der Konversion. Bei einer Erhöhung der Elektronendelokalisation müßte die idf-, str-Intensität abnehmen, die adef-Intensität müsste unverändert bleiben. Dies ist offenbar nicht der Fall.

und als Funktion der Konversionstemperatur näher untersucht werden.

Man betrachte zunächst Abbildung 5.10. Es ist bekannt, daß die optische Absorptionskante E_g von sp^2 -hybridisierten Oligomeren mit steigender Moleküllänge eine bathochrome Verschiebung erfährt. Eine solche Verschiebung findet statt durch die Erhöhung der Anzahl der Elektronenorbitale *und* durch die Erhöhung des interatomaren Elektronenorbitalüberlapps. Damit ist über eine bathochrome oder hypsochrome Verschiebung von E_g in der Regel nur schwer festzustellen in welchem Maße der intramolekulare Elektronentransfer eine Rolle spielt. In Abbildung 5.10 ist die Absorptionskante E_g einiger bekannter Oligomere und Polymere in Abhängigkeit von der Moleküllänge aufgetragen (aus [Hern94]). Selbst ein stark verdrehtes Molekül wie Oligo(*p*-Phenylen) (PPP) zeigt eine bathochrome Verschiebung der Absorptionskante, obwohl der Überlapp der Elektronenorbitale entlang des Moleküls aufgrund der Torsion eher gering sein müßte. Bei Polyenen ist die bathochrome Verschiebung von E_g mit zunehmender Moleküllänge sehr stark ausgeprägt. Den E_g -Werten gegenübergestellt sind die entsprechenden, bei RM-Streuung beobachteten Schwingungsfrequenzen von C–C-Streckung (aus [Hern94]). Es kann im Rahmen der von ZERBI et al. entwickelten Theorie gezeigt werden, daß die Schwingungen, bei denen sich konjugierte Polymerketten strecken und stauchen besonders gut mit dem Elektronensystem entlang der Moleküle koppeln [Cas88, Lop91, Tia91, Sot92]. Der Theorie zufolge, erwartet man mit der Erhöhung des intramolekularen Elektronentransfers eine bathochrome Verschiebung der RM-Moden, die mit dem Elektronensystem koppeln. Aus der Abbildung 5.10 geht hervor, daß der intramolekulare Elektronentransfer nicht bei allen Oligomeren mit der Moleküllänge zunimmt [Hern94]. Für Polyene bis hin zum PA erkennt man deutlich eine kontinuierliche Erniedrigung der RM-Frequenzen ($\Delta\nu > 100\text{cm}^{-1}$!) mit der Zunahme der Kettenlänge. Im Gegensatz dazu zeigen PPP- und PPV-Oligomere kaum eine Verschiebung der RM-Frequenzen und somit keine offensichtliche Erhöhung der Elektronendelokalisation mit ansteigender Kettenlänge [Hern94, Zer96].

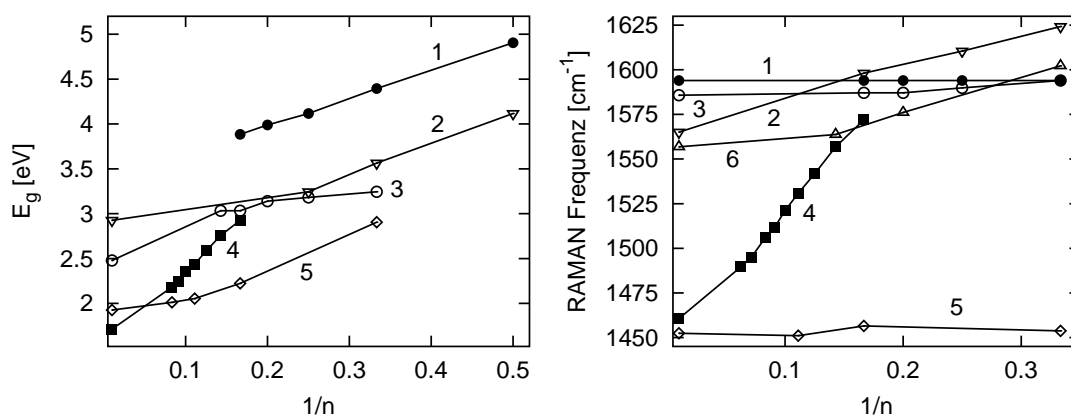
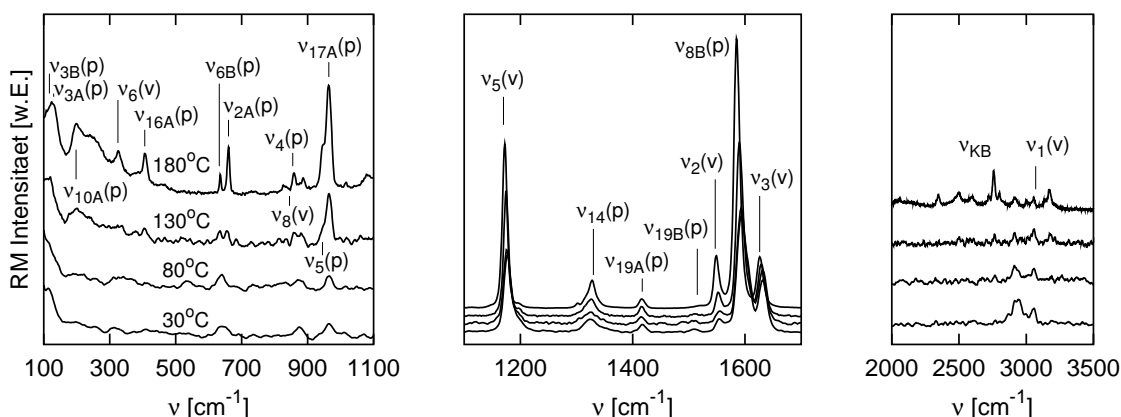


Abbildung 5.10: Links: Energie der optischen Absorptionskante und Rechts: RM-Frequenz von C–C-str-Schwingungsmoden einiger Oligomere in Abhängigkeit der Kettenlänge n . Diese Bilder wurden aus [Hern94] entnommen und um die entsprechenden Daten der Polymere ergänzt. 1: Oligo-p-Phenylene; 2: Oligo-Furane; 3: Oligo-p-Phenylene-Vinylene; 4: Polyene; 5: Oligo-Thiophene; 6: Oligo-Pyrrole.

RM-Streuung eignet sich somit zur Untersuchung des intramolekularen Elektronentransfers von PPV während des Konversionsprozesses. Das Ergebnis der Zuordnung der RM-Moden von PPV ist in der Tabelle in Abbildung 5.11 wiedergegeben und eine detaillierte Interpretation der Spektren kann in Anhang A gefunden werden. Erwartungsgemäß erkennt man, daß einige der P -Schwingungen sowohl RM- wie auch IR-aktiv sind, während V -Schwingungen vornehmlich entweder RM- oder IR-aktiv sind. Außerdem stellt man fest, daß die P - a_{def} -Schwingung $\nu_{10B}(P)$ nur IR-aktiv ist, was stark darauf hindeutet, daß P in der Tat C_{2v} Symmetrie besitzt und PPV daher *trans-cisoid* ist. Hätte PPV *trans-transoide* Struktur, also C_{2h} -Symmetrie, dann würde die P - a_{def} -Schwingung b_g -Charakter besitzen und nur RM-aktiv sein (siehe Anhang A). In Abbildung 5.11 sind auch die RM-Spektren von PPV für ausgewählte Konversionstemperaturen noch einmal aufgetragen und die wichtigsten Schwingungsmoden gekennzeichnet. Die a_{def} -Schwingungen (a_2 -Charakter) der P -Einheit für Frequenzen $< 1100\text{cm}^{-1}$ besitzen wie erwartet eine geringe Intensität, da sie schwach mit dem Elektronensystem koppeln. Dagegen besitzen die i_{def} - und str -Schwingungen im Wellenzahlbereich zwischen 1100cm^{-1} und 1700cm^{-1} eine deutlich höhere Intensität, was darauf hindeutet, daß sie gut mit dem Elektronensystem koppeln. Doch diese Schwingungsmoden erfahren während der Konversion keine signifikante bathochrome Verschiebung. Die größte Verschiebung zeigt der Peak bei $\nu_{8A}(P)=1593\text{cm}^{-1}$ (ca. 8cm^{-1}). Damit sollte der Grad an Elektronendelokalisation am Anfang und am Ende der Konversion vergleichbar sein. Das bedeutet also, daß obwohl während der Konversion PPV-Segmente unterschiedlicher Länge entstehen, die Elektronen in den P - und V -Einheiten lokalisiert bleiben. Damit erscheint es nicht sinnvoll, PPV (und auch PPP) als eine Mischung von Konjugationslängen zu behandeln, denn es ist zu erwarten, daß die *elektronischen Einheiten* auf den Polymerketten eine geringe Ausdehnung haben. Dies konnte mittels der UV-VIS-Spektroskopie bestätigt werden (siehe nächsten Abschnitt 5.1.2).



RM-aktive Schwingungsmoden von PPV					
P	$[\text{cm}^{-1}]$	P	$[\text{cm}^{-1}]$	V	$[\text{cm}^{-1}]$
$\nu_{3B}^{\perp}(b_1)$	117	$\nu_{17A}(a_2)$	962	$\nu_6(a_g)$	325
$\nu_{3A}(a_1)$	131	$\nu_{14}(b_1)$	1335	$\nu_8(a_g)$	845
$\nu_{10A}^{\perp}(a_2)$	200	$\nu_{19A}(a_1)$	1419	$\nu_5^{\parallel}(a_g)$	1170
$\nu_{16A}^{\perp}(a_2)$	405	$\nu_{19B}(b_1)$	1515	$\nu_2^{\perp}(a_g)$	1545
$\nu_4^{\perp}(a_2)$	855	$\nu_{8B}(b_1)$	1593	$\nu_3(a_g)$	1626
$\nu_5(a_2)$	945			$\nu_1(a_g)$	3070

Abbildung 5.11: Oben: Ausgewählte in situ RM-Spektren vom Konversionsprozeß des PPV mit der Kennzeichnung der wichtigsten Schwingungsmoden. Unten: RM-aktive Schwingungsmoden der P - und V -Einheiten. Die Bezeichnungen der Schwingungen enthalten die Nummer und den Symmetriecharakter. Die detaillierte Interpretation der Spektren ist im Anhang A zu finden.

In den RM-Spektren ist es auf den ersten Blick schwer die chemischen Prozesse, die während der Konversion stattfinden, zu erkennen. Im Wellenzahlbereich 2000cm^{-1} – 3500cm^{-1} treten mit zunehmendem Konversionsgrad Kombinationsmoden und Obertöne auf, was auf Anharmonizitäten hindeutet. Im niederenergetischen Bereich um 100cm^{-1} kann man periodische Ring-Verkippungen bei ca. 80cm^{-1} und 40cm^{-1} beobachten, im Einklang zu den Ergebnissen von PAPANÉK et al. [Pap94] (siehe Abbildung 5.12). Im aggregierten Zustand der Polymerketten beschreiben diese *Librationen* intermolekulare Schwingungen, also Phononen, obwohl die Torsionen der V -Einheiten diese Schwingungen auch erheblich dämpfen können [Pap94]. Im mittleren Frequenzbereich erkennt man im wesentlichen nur Änderungen in den Streuintensitäten als Funktion der Konversionstemperatur. Es ändern sich insbesondere relativ zueinander die Intensitäten der str-Schwingungen der V -Einheiten bei $\nu_2(v)=1545\text{cm}^{-1}$ und $\nu_3(v)=1626\text{cm}^{-1}$. Schon andere Autoren haben in dem Verhältnis $\nu_3(v)/\nu_2(v)$ einen Parameter gefunden, über welchen man den Konversionsgrad des PPV angeben kann [Tia91, Her97a, Feh98]. Demnach repräsentiert ein Verhältnis $\nu_3(v)/\nu_2(v) \leq 1$ vollkonvertiertes PPV. Der Ursprung dieser Intensitätsänderungen mit der Konversionstemperatur ist jedoch noch ungeklärt. In Abbildung 5.12 ist dieses Verhältnis

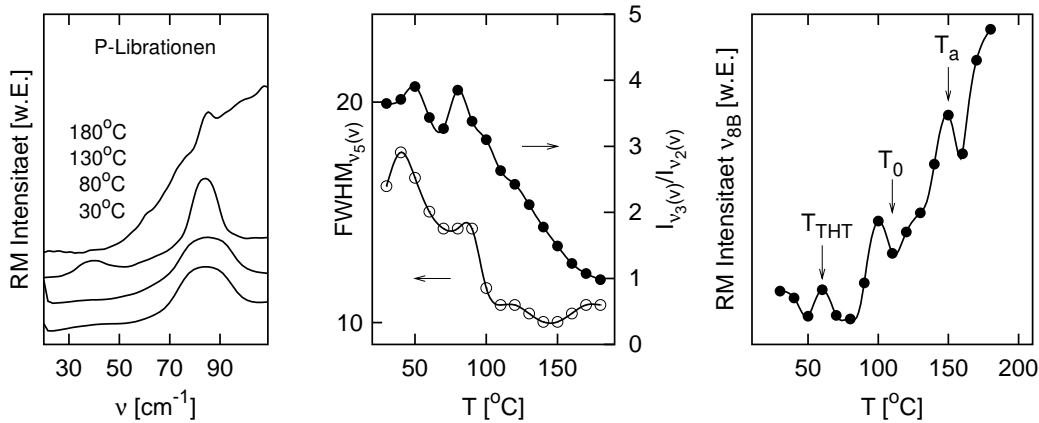


Abbildung 5.12: Links: RM-Intensität von P-Ring-Librationen bei einigen Konversionstemperaturen. Mitte: Intensitätsverhältnis $\nu_3(\nu)/\nu_2(\nu)$ und FWHM der RM-Linie $\nu_5(\nu)$ bei 1170cm^{-1} . Rechts: Intensitätsverlauf der Schwingungsmode $\nu_5(\nu)$ während der Konversion.

$\nu_3(\nu)/\nu_2(\nu)$ für PPV und die Linienbreite (FWHM) der Bande bei $\nu_5(\nu)=1170\text{cm}^{-1}$ über die Konversionstemperatur aufgetragen. Das Verhältnis $\nu_3(\nu)/\nu_2(\nu)$ tendiert wie erwartet gegen den Wert 1. Mit den Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie ist es möglich die Werte dieses Verhältnisses mit den intermolekularen Abständen zu korrelieren. Es gilt dann $\nu_3(\nu)/\nu_2(\nu)=1.8, 1.5, 1.2, 1.0 \Rightarrow r_i = 12\text{\AA}, 8.9\text{\AA}, 6.2\text{\AA}, 5.0\text{\AA}$. Aus den RM-Spektren der PPV-Derivate *ace*-PPV, *acr*-PPV und *bnz*-PPV (siehe Polymere in Abbildung 4.1 und Spektren in Abbildung 5.2 und Anhang B) erhält man dann für die intermolekularen Abstände in den konvertierten Polymeren entsprechend ca. 10\AA , ca. 12\AA und ca. 20\AA . Der intermolekulare Abstand wächst also wie erwartet mit der Größe des Substituenten, so daß dieser als Abstandshalter (*Spacer*) wirkt anstatt als Konjugationsabbruch.

Die Verläufe von $\nu_3(\nu)/\nu_2(\nu)$ und der FWHM mit der Konversionstemperatur in Abbildung 5.12 zeigen eine ähnliche Charakteristik für $T < T_0$. Man beobachtet bei etwa T_{THT} und T_0 Veränderungen, die mit der Abspaltung des THT bzw. Cl in Relation gesetzt werden können. Die Abnahme der Linienbreite bei der Erhöhung der Temperatur spiegelt eine morphologische Homogenisierung des Polymerfestkörpers [Feh98]. Die größte Homogenität besitzt PPV demzufolge zwischen T_0 und T_a . Für $T > T_a$ nimmt die Linienbreite wieder zu, was durch die Zunahme an aggregierten Domänen im Polymerfestkörper (*local strain*) erklärt wird [Feh98].

Aus Abbildung 5.12 entnimmt man weiterhin, daß die Gesamt-RM-Intensität der Linien in PXTC sehr niedrig ist im Vergleich zu den Intensitäten im PPV-RM-Spektrum. In der Regel wird die Zunahme der RM-Intensitäten einer Zunahme der effektiven Konjugationslänge zugeschrieben. Allerdings muß man beachten, daß beim Beginn der Konversion aufgrund der THT- und Cl-Substitution sehr viel CH_2 -Gruppen vorhanden sind, welche die Streuintensität drastisch reduzieren. Andererseits kann die Aggregation die Streuintensität drastisch erhöhen. Das gesamte elektrische Feld, das eine Polymerkette wahrnimmt setzt sich nämlich zusammen aus dem einestrahlten Feld und den durch die auf den Nachbarketten schwingenden induzierten Dipole ausgestrahlten Feldern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird unter der Berücksichtigung der

bisher gemachten Erkenntnisse der Verlauf der RM-Intensität als Funktion der Konversionstemperatur dann wie folgt erklärt: Für $T \leq T_0$ reduzieren CH_2 -Gruppen die RM-Intensität und für $T \geq T_a$ erhöht sich diese aufgrund der Aggregation. Die chemischen und strukturellen Phänomene sind im Intensitätsverlauf in Abbildung 5.11 deutlich zu erkennen und durch die Temperaturen T_{HT} , T_0 und T_a gekennzeichnet. An dieser Stelle sollen die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von PPV vorerst beendet werden, denn die Analyse des Elektronensystems auf den PPV-Ketten mittels der UV-VIS- und PL-Spektroskopie im nächsten Abschnitt offenbart weitere wertvolle und entscheidende Informationen zum Verständnis der intra- und intermolekularen Struktur des Polymers.

5.1.2 Elektronische Anregungen in PPV: Exzitonen

In Abbildung 5.13 sind die in situ UV-VIS-Spektren von PPV, ace-PPV und dmo-PPV als Funktion der Konversionstemperatur aufgetragen. Die Herstellung der Proben und die experimentelle Durchführung wurden in Kapitel 4 beschrieben und sind mit den Bedingungen für die schwingungsspektroskopischen Experimente zu vergleichen. Wie dort auch, betrachte man zunächst das Homopolymer PPV. Bei der Untersuchung der molekularen Schwingungen in PPV wurde mittels IR-Spektroskopie festgestellt, daß die vollständige Abspaltung der lösungsvermittelnden Gruppen bei einer Konversionstemperatur von $T_0^{\text{Ir}} = 110^\circ\text{C}$ erfolgt ist und daß die Aggregation der Polymerketten für Temperaturen $T > T_a^{\text{Ir}} = 150^\circ\text{C}$ stattfindet. In der Entwicklung der UV-VIS-Spektren mit der Konversionstemperatur sind ebenfalls zwei Phasen zu erkennen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5.14 die in situ UV-VIS-Spektren separat für unterschiedliche Temperaturbereiche aufgetragen und man beobachtet eine erste Sättigung in den Intensitäten der elektronischen Übergänge für $T \geq 50^\circ\text{C}$. Weitere spek-

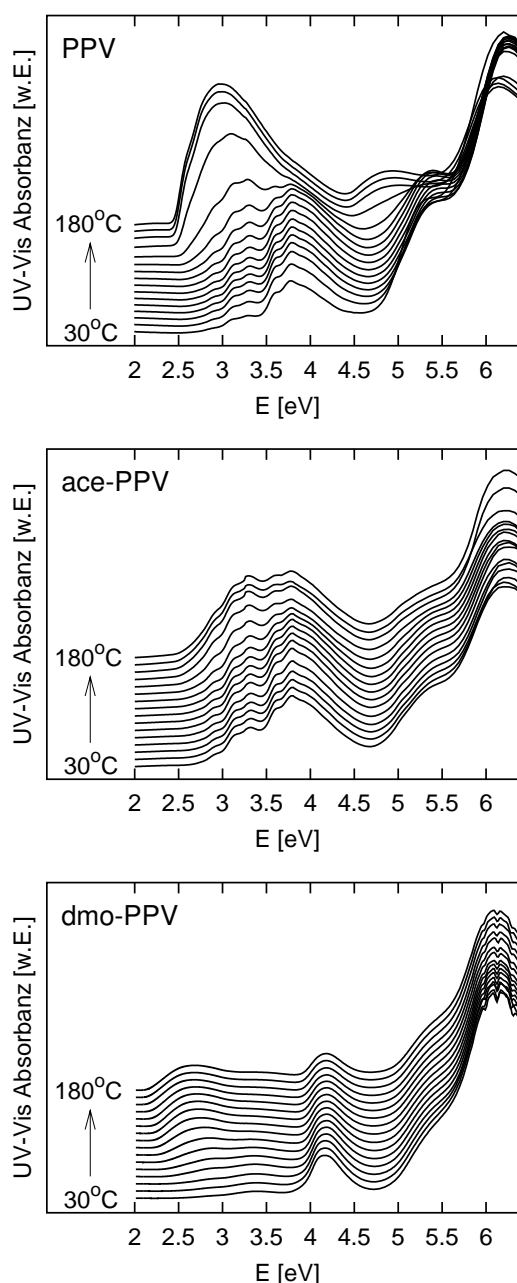


Abbildung 5.13: In situ UV-VIS-Spektren von PPV-, ace-PPV- und dmo-PPV-Filmen aus der Präpolymerroute als Funktion der Konversionstemperatur. Die Spektren sind bezüglich der Absorbanz um einen Konstanten Wert gegeneinander versetzt.

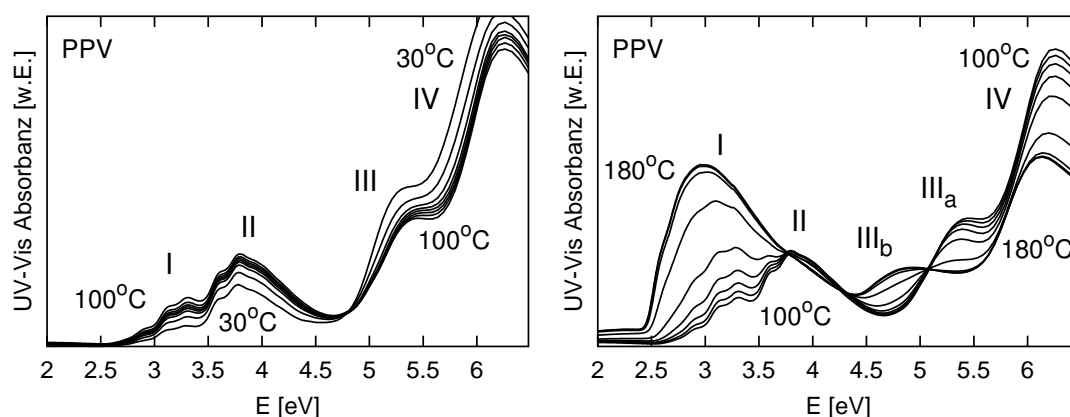


Abbildung 5.14: Links: In situ UV-Vis-Spektren von PPV im Temperaturbereich 30-100°C und Rechts: im Temperaturbereich 100°C-180°C. Die elektronischen Übergänge sind durch römische Ziffern gekennzeichnet.

trale Änderungen finden dann erst ab etwa $T = 120^\circ\text{C}$ statt. Es läßt sich daher vermuten, daß bei der elektronischen Spektroskopie die Temperaturen T_0 und T_a niedriger sind als bei der Schwingungsspektroskopie. Das kann verstanden werden, wenn man bedenkt, daß die Dicke der bei der UV-Vis-Spektroskopie untersuchten Filme mit 50-75nm mehr als 100 mal geringer ist als jene der Filme die schwingungsspektroskopisch untersucht wurden (7-11 μm). Aus dünnen Filmen ist die Abspaltung leichtflüchtiger Gruppen mit Sicherheit effektiver als aus dicken Polymerfilmen. Damit wäre bei dünnen Filmen die chemische Konversion schon bei $T \leq 100^\circ\text{C}$ abgeschlossen und die Aggregation würde ab einer Temperatur von ca. 120°C beginnen. Genau genommen gilt dann $T_{\text{THT}} = T_{\text{THT}}(d)$, $T_0 = T_0(d)$ und $T_a = T_a(d)$, wenn d die Dicke der Polymerfilme ist. Für eine zügigere Konversion dünner Filme im Vergleich zu dicken Filmen spricht insbesondere die Dynamik isosbestischer Punkte. Unterhalb von 70°C ist nur ein isosbestischer Punkt bei etwa 4.85eV zu beobachten, der dann bis $T \approx 70^\circ\text{C}$ verschwindet. Bis etwa 110°C finden dann keine weiteren signifikanten Veränderungen in den Spektren statt. Erst ab etwa 120°C entstehen neue isosbestische Punkte bei 5.10eV, 4.45eV und 3.75eV. Die Existenz zweier unterschiedlicher Sätze isosbestischer Punkte für verschiedene Temperaturen ist ein deutlicher Hinweis für eine zweistufige Reaktion. Im Einklang mit den Ergebnissen aus der Schwingungsspektroskopie in Abschnitt 5.1.1, und zwar bezüglich der Konversionsstufen, kann man den zuerst auftretenden isosbestischen Punkt bei 4.85eV der chemischen Abspaltung der lösungsvermittelnden Gruppen zuschreiben. Diese ist demzufolge für $T > T_0^{\text{UV-Vis}} = 70^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Die weitere Erhöhung der Temperatur bewirkt zunächst wenig und erst oberhalb von $T_a^{\text{UV-Vis}} = 120^\circ\text{C}$, mit dem Auftreten der isosbestischen Punkte bei 5.10eV, 4.45eV und 3.75eV, beginnt die Aggregation der Polymerketten.

Interessanterweise beobachtete JONDA [Jon94], daß sich mit Laserstrahlung im UV-VIS-Bereich (3.8eV, ca. $1\text{J}/\text{cm}^2$) der Präkursor PXTC bis zu einem gewissen Grad in PPV konvertieren ließ. Eine vollständige Konversion erhielt man nur noch durch die Zufuhr von Wärme bei Temperaturen $T \geq 160^\circ\text{C}$. Die UV-VIS-Spektren photokonvertierter PPV-Filme entsprechen jenen, die man bekommt, wenn man das Polymer bei etwa 100-120°C thermisch konvertiert. Der Konversions-

grad steigt mit der Laserintensität, so daß bei höheren Bestrahlungsintensitäten eine Erwärmung des Polymers nicht mehr ausgeschlossen werden kann und eine thermische Aggregation möglich wäre. Für moderate Laserintensitäten ($1\text{J}/\text{cm}^2$) könnte somit die Photokonversion des PPV die vollständige chemische Abspaltung der lösungsvermittelnden Gruppen einleiten, die Aggregation der Polymerketten wäre dennoch nur thermisch zu erreichen (also durch Tempern). Demnach sollte sich die UV-VIS-Bestrahlung des Polymers dazu eignen, *chemisch konvertiertes* aber *nicht aggregiertes* PPV herzustellen. Zur vollständigen chemischen Photokonversion muß allerdings unbedingt die Eindringtiefe der UV-VIS-Strahlung in PPV berücksichtigt werden, womit die zu konvertierenden Filme höchstens 30-50nm dick sein dürfen.

Im Gegensatz zu dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten molekularen Modell für PPV, welches neben der intramolekularen Struktur eine intermolekulare Aggregation zwischen den chromophoren Einheiten auf den Polymerketten berücksichtigt, basiert die *traditionelle* Interpretation der UV-VIS-Spektren konjugierter Polymere (und damit auch von PPV) auf einer Verteilung von verschiedenen langen Kettensegmenten, *ohne* daß eine intermolekulare Organisation berücksichtigt wird. Das Polymer wird als *amorph* bzw. als ungeordnetes System betrachtet. Tatsächlich wurde bereits gezeigt, daß selbst das Präpolymer PXTc als Polyelektrolyt eine gewisse Ordnung besitzt, welche die Struktur des PPV über den Konversions- und Temperprozeß grundlegend beeinflußt [Sha99b]. Als Grundlage für das Modell der Konjugationslängen für konjugierte Polymere werden die vibronischen und elektronischen Eigenschaften entsprechender *Oligomere* unterschiedlicher Länge herangezogen. Dieses Modell wurde erstmals 1984 von BRIVIO und MULLAZZI für Polyacetylen (PA) entwickelt [Bri84] und später auf andere konjugierte Polymere wie Poly(*p*-Phenylen) (PPP) und PPV übertragen [Mul02] bzw. [Mul99]. Für PPV sind es die elektronischen Übergänge (I) und (II) (siehe Abbildung 5.14), welche ihren Ursprung in einer Verteilung von Konjugationslängen haben. Der elektronische Übergang (I) repräsentiert hierbei konjugierte Kettensegmente mit etwa 7 und der Übergang (II) solche mit ca. 3 *P*-Einheiten. Es handelt sich also bei der Absorptionsbande (I+II) genau genommen um die Anregung einer *bimodalen* Verteilung von Konjugationslängen [Mul99]. Während des Konversionsprozesses nimmt somit die Anzahl der lang konjugierten Segmente gegenüber den kurz konjugierten zu. Diese endlichen effektiven Längen werden durch nicht weiter spezifizierte Defekte, wie z.B. chemische Verunreinigungen, Knicke und Torsionen in der Polymerkette erklärt. Es bleibt jedoch unklar warum keine effektiv konjugierten Kettensegmente mit 4, 5 oder 6 *P* in gleichem Maße entstehen. Tatsächlich läßt sich die gut ausgeprägte vibronische Struktur der UV-VIS-Spektren im Bereich der Banden (I) und (II) *nur* durch eine bimodale Verteilung von Konjugationslängen beschreiben. Würden beim Konversionsprozeß als Funktion der Temperatur ständig unterschiedlich lange konjugierte Segmente entstehen und verschwinden dann *müsste* die energetische Lage der vibronischen Banden in den UV-VIS-Spektren eine bedeutende Dynamik bezüglich der Temperatur aufweisen. Weiterhin bleibt ungeklärt, warum die Intensität der Bande (II) nicht im gleichen Maße abnimmt wie die Intensität der Bande (I) zunimmt, was eine direkte Umwandlung von 3-*P*-Segmenten in 7-*P*-Segmente bedeuten würde. Hierzu wäre vielleicht die Berücksichtigung der Absorptionsbande (IV) vorteilhaft, doch die Übergänge (III_{a,b}) und (IV) spielen im Konjugationslängen-Modell keine Rolle.

In der vorliegenden Arbeit wird PPV mit dem Modell des molekularen Exzitons beschrieben, wobei sowohl die intra- wie auch die intermolekulare Geometrie berücksichtigt wird. Da die elektronische Anregung der V-Doppelbindung für Energien $\geq 7\text{eV}$ erwartet wird, können die UV-VIS-Spektren ausschließlich elektronischen Anregungen auf den *P*-Einheiten zugeordnet werden. Die elektronischen Übergänge werden wie folgt identifiziert. Das Band (IV) bei 6.3eV repräsentiert lokalisierte Anregungen deren Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_P^{\parallel}$ entlang der Polymerkette polarisiert sind (siehe Gleichung 3.13 und Abbildung 3.4). Die Absorptionsbanden (III_a) bei 5.3eV und (III_b) bei 4.9eV entsprechen bereits etwas delokalisierten Anregungen (siehe Gleichung 3.14). Die entsprechenden Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_P^{\perp}$ sind senkrecht zur Polymerkette ausgerichtet (siehe Abbildungen 3.3 und 3.4). Die energetisch niedrigsten Absorptionsbanden (I) bei ca. 2.9eV und (II) bei etwa 3.7eV entstehen aus der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen benachbarten Übergangsdipolmomenten $\vec{\mu}_A$ und $\vec{\mu}_B$ innerhalb des *AB*-Dimers auf der *trans-cisoiden* Polymerkette (siehe Gleichung 3.16 und Abbildung 3.4). Diese Anregungen auf *A* (bzw. *B*) sind leicht delocalisiert und erstrecken sich über etwa 2 *P*-Ringe. Die entsprechenden Übergangsdipolmomente sind entlang der dazwischen liegenden V-Doppelbindung ausgerichtet. Damit dehnen sich diese Anregungen über etwa eine TSB-Einheit auf der Polymerkette aus. Wie in TSB werden die entsprechenden elektronischen Übergänge von den Streck-schwingungen der V-Einheit gestört [Clu59, Dyc62]. Die Absorptionsbande (I) entspricht der additiven COULOMB-Wechselwirkung zwischen zwei solchen Übergangsdipolmomenten, so daß das gesamte Übergangsdipolmoment ($\vec{\mu}_{AB}^{\parallel} = \vec{\mu}_A + \vec{\mu}_B$) entlang der Polymerkette polarisiert ist. Das Band (II) repräsentiert die subtraktive COULOMB-Wechselwirkung und das resultierende Übergangsdipolmoment ($\vec{\mu}_{AB}^{\perp} = \vec{\mu}_A - \vec{\mu}_B$) ist senkrecht zur Polymerkette polarisiert. Prinzipiell lassen sich die höherenergetischen elektronischen Übergänge von PPV aufgrund der nicht zu vernachlässigenden intramolekularen Elektronenkorrelation aus den elektronischen Zuständen isolierter Ringe (z.B. Toluol oder Xylylen) ableiten, die niederenergetischen elektronischen Übergänge aus den elektronischen Zuständen des TSB (siehe Anhang A).

Eine genaue Betrachtung der UV-VIS-Spektren zeigt einen Intensitätsaustausch zwischen den Banden (I) und (IV) und zwischen den Banden (III_b) und (III_a), also korrelierte hyper- bzw. hypochrome Verschiebungen. Aus den Intensitäten und Energien dieser elektronischen Übergänge ist es nun im Rahmen des molekularen Modells aus Kapitel 3 möglich die Strukturdaten des intramolekularen Dimers zu ermitteln. Um auf der Temperaturskala genügend weit entfernt von chemischen Vorgängen einerseits und strukturellen Prozessen andererseits zu sein, wird die Exziton-Beschreibung für $T \geq 100^\circ\text{C}$ angewandt, so daß das UV-VIS-Spektrum bei $T = 100^\circ\text{C}$ die Charakteristik der isolierten Polymerkette und damit die des *nicht aggregierten AB*-Dimers darstelle. Die Intensitäten f der einzelnen UV-VIS-Banden wurden mit der Hilfe von Gaußfunktionen ermittelt (siehe Abbildung 5.15). Während die Übergänge (III_{a,b}) und (IV) mit einzelnen Gaußkurven modelliert wurden, sind die Absorptionsbanden (I) und (II) jeweils durch separate Sätze von Gaußfunktionen, welche die vibronische Struktur auflösen, beschrieben worden. Der vibronische Abstand für (I) beträgt bei dieser Anpassung etwa 1400cm^{-1} und für (II) ca. 1550cm^{-1} . Die Existenz der vibronischen Progressionen für (I) und (II) deutet auf die Änderungen in den Bindungskraftkonstanten und den Gleichgewichtspositionen der Kerne bei elektronischer Anregung. Der vibronische Abstand ist kleiner als die Energie der elektro-

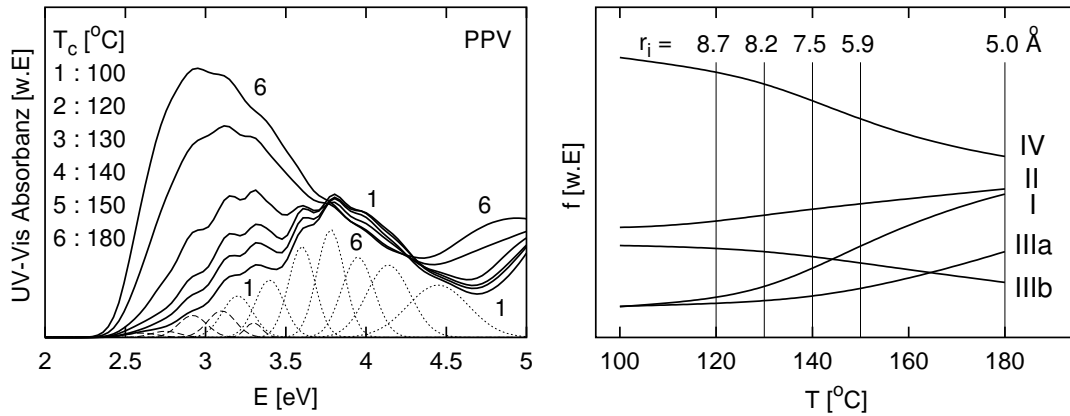


Abbildung 5.15: Links: mit der Hilfe von Gaußfunktionen simulierte UV-VIS-Spektren des Konversionsprozesses für den Bereich der Absorptionsbanden (I) und (II). Rechts: Die über die Flächen der Gaußkurven bestimmten Intensitäten der elektronischen Übergänge (I), (II), (III) und (IV) als Funktion der Konversionstemperatur. Angegeben sind zusätzlich die errechneten durchschnittlichen intermolekularen Abstände r_i .

nischen Kopplung, so daß diese in guter Näherung als moderat stark betrachtet werden kann [Sim57, For03]. Das heißt, daß elektronische Prozesse schneller ablaufen als die vibronische Relaxation. Die niedrigste Energie jedes Satzes an Gaußfunktionen ergibt $E_I = 2.6\text{eV}$ und $E_{II} = 3.2\text{eV}$, das sind entsprechend $\varepsilon_{AB}^{\parallel}$ und ε_{AB}^{\perp} aus Kapitel 3, woraus sich über Gleichung 3.18 eine Kopplungsenergie von $\Delta\varepsilon_{AB} = 0.6\text{eV}$ ($\cong 4840\text{cm}^{-1}$) ergibt. Über Gleichung 3.18 kann sodann mit den ermittelten Werten für $\Delta\varepsilon_{AB}$, mit einem Abstand zwischen den pseudo-TSB-Einheiten A und B im intramolekularen Dimer AB von $|\vec{r}_{AB}| = 6.5\text{\AA}$ und einem Betrag des Übergangsdipolmomentes wie bei TSB $|\vec{\mu}_A| = |\vec{\mu}_B| = |\vec{\mu}_{\text{TSB}}| = 6.7\text{D}$ der Winkel β bestimmt werden, wenn man weiterhin feststellt, daß $\alpha = (180^\circ - 2\beta)$. Es ergibt sich $\beta = 23.9^\circ$ in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HAYES et al. [Hay97], die aus dem zeitlichen Abfall optisch angeregter elektronischer Zustände einen entsprechenden Winkel $\beta = 21^\circ$ folgerten. Dieser Abstand $|\vec{r}_{AB}|$ stimmt mit den RÖNTGEN-Daten von GRANIER et al. [Gra86, Gra89], BRADLEY [Bra87] und CHEN et al. [Che90] überein (siehe auch Abbildung 3.1, die auf diesen Daten basiert). Der Betrag für das Übergangsdipolmoment von TSB stammt aus [Soo93]. Die in Abbildung 5.15 dargestellten UV-VIS-Spektren von PPV als Funktion der Konversionstemperatur wurden nur aus einer Veränderung der Intensität der einzelnen vibronisch-elektronischen Banden berechnet, d.h. die Energien wurden konstant gehalten. Deshalb kann die intramolekulare Geometrie der Polymerketten als eine Unveränderliche angesehen werden: sie ist *trans-cisoid* und zwar während des *gesamten* Konversionsprozesses. Der Transfer an Intensität, insbesondere vom Zustand (IV) in den Zustand (I) und vom Übergang (III_a) nach (III_b) kann durch die intermolekulare Aggregation in Fischgrät-Struktur und der damit verbundenen Verdrillung der Polymerketten erklärt werden. Im Fall der Aggregation findet die COULOMB-Wechselwirkung zwischen den elektronischen Übergängen (IV) und (I) auf unterschiedlichen aber benachbarten Polymerketten statt. Die Intensitäten f_I und f_{IV} sind über Gleichung 3.19 miteinander korreliert und abhängig von der intermolekularen Geometrie, besonders vom intermolekularen Abstand

$r_i = r_{KL} \sin \gamma_{KL}$ oder auch ($r_i = 6.5 \text{Å} \tan \gamma_{KL}$) (siehe Abschnitt 3.3). Es wechselwirken ein Dimer AB auf der Kette K mit einem Dimer AB auf der Kette L , insbesondere das dimerische Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{AB}^{(I)}$ auf K mit $\vec{\mu}_P^{(IV)}$ auf L . Als Referenz-Uv-Vis-Spektrum für die isolierte Kette wird wieder das Spektrum bei $T = 100^\circ\text{C}$ herangezogen. Ähnlich wie bei der IR-Spektroskopie in Abschnitt 5.1.1 kann man zu Intensitäten-Paaren (f_I, f_{IV}) bei einer Konversionstemperatur x den intermolekularen Abstand r_i^x ermitteln. Analog zu Gleichungen 5.2 und 5.3 schreibt man dann:

$$(F_I^x - f_I^{100}) \sim \frac{f_I^{100} f_{IV}^x}{(r_i^x)^3}, \quad (5.4)$$

Hier repräsentiert f_I^{100} die Übergangswahrscheinlichkeit in den Zustand (I) des isolierten Dimers AB . Bei Aggregation (Temperatur x) ändert sich diese Intensität auf einen Wert F_I^x aufgrund der Wechselwirkung mit dem Zustand (IV) eines AB -Dimers auf einer Nachbarkette, die sich im Abstand r_i^x befindet. Unter der Annahme, daß im aggregierten Zustand bei 180°C der intermolekulare Abstand $r_a \approx 5 \text{Å}$ beträgt (siehe Abbildung 3.1) läßt sich dann die Gleichung

$$r_i^x = r_a^{180} \sqrt[3]{\frac{f_{IV}^x}{f_{IV}^{180}} \left(\frac{F_I^{180} - f_I^{100}}{F_I^x - f_I^{100}} \right)} \quad (5.5)$$

aufstellen. Mit der Gleichung 5.5 kann man über die experimentellen Werte für die Intensitäten f_I und f_{IV} den intermolekularen Abstand für jede Temperatur x ermitteln. In Abbildung 5.15 sind die experimentellen Werte der Intensitäten und die damit berechneten r_i -Werte als Funktion der Temperatur dargestellt. Über die Form des Uv-Vis-Spektrums ist es nun möglich ähnlich wie bei den Schwingungsspektren eine Abschätzung über den intermolekularen Abstand zu machen. Man erkennt deutlich, daß in den dünneren Filmen für die Uv-Vis-Spektroskopie die Aggregation *zügiger* stattfindet. Ein durchschnittlicher intermolekularer Abstand von ca. 9Å stellt sich bei etwa 120°C ein. In den dicken Polymerfilmen, die bei der Schwingungsspektroskopie untersucht wurden, waren hingegen 150°C notwendig um diesen Abstandswert einzustellen.

Die Änderungen der Uv-Vis-Spektren im Bereich der Banden ($\text{III}_{a,b}$) werden in der vorliegenden Arbeit mit der Verkipfung der P -Ringe erklärt (siehe Text zu Abbildung 3.3). Unterhalb von 120°C sind die Ringe um einen noch zu bestimmenden Winkel α gegeneinander verkippt und diese Geometrie kann als die Gleichgewichtskonfiguration des intramolekularen Dimers AB angesehen werden. Generell erwartet man für höhere Temperaturen, insbesondere wegen der Aggregation, eine Planarisierung der Polymerketten. Hierbei bleibt der Abstand zwischen den P -Einheiten konstant und auch das Übergangsdipolmoment auf P wird in guter Näherung trotz Verkipfung konstant bleiben. Doch in Kapitel 3 wurde schon angedeutet, daß eine Änderung im Verkipfungswinkel eine bathochrome Energieverschiebung bewirken kann. In planarer *trans-cisoider* Konfiguration (also bei 180°C) sind diese Übergangsdipolmomente gegeneinander um ca. 80° versetzt, also etwa in *Ziegelsteinkonfiguration* (siehe Abbildung 3.3). Aus dem energetischen Abstand zwischen $E_{\text{III}_a}^{100}$ und $E_{\text{III}_b}^{180}$ kann dann mittels Gleichung 3.15 aus dem Verhältnis

$$\frac{E_{\text{III}_a}^{100}}{E_{\text{III}_b}^{180}} = \frac{\cos \alpha_{\text{III}_a}^{100} - 3 \cos^2 \theta_{\text{III}_a}^{100}}{\cos \alpha_{\text{III}_b}^{180} - 3 \cos^2 \theta_{\text{III}_b}^{180}} \quad (5.6)$$

der Verkipfungswinkel α und der entsprechende Winkel θ der Übergangsdipolmomente mit dem Abstandsvektor zwischen den beiden P im isolierten Dimer für unterschiedliche Aggre-

gationsgrade (Konversionstemperaturen) abgeschätzt werden. Es stellt sich heraus, daß eine bathochrome Verschiebung nur über eine deutliche Vergrößerung der Verkipfung der *P*-Ringe zueinander erreicht wird. Damit begünstigt die Aggregation *nicht* eine Planarisierung der *trans-cisoiden* Polymerketten sondern die Ausbildung einer 3D-Helix-Struktur. Der Verkipfungswinkel zwischen den *P* im aggregierten Zustand beträgt nach MAO et al. ca. 20°-30° [Mao93]. Damit errechnet man mit Gleichung 5.6 für den nicht aggregierten Fall einen Verkipfungswinkel von nur noch etwa 5°-15°, wobei in diesem Fall sicherlich auch eine höhere Unordnung in der Verkipfung vorherrscht. Die hier mit der UV-VIS-Spektroskopie gemachten Erkenntnisse sind auch im Einklang mit den Ergebnissen aus der IR- und RM-Spektroskopie. Das Auftreten der Schwingungsbande $\nu_{11}(V)$ bei 784cm^{-1} und die Abnahme des Verhältnisses $\nu_3(V)/\nu_2(V)$ der Schwingungen $\nu_2(V)=1545\text{cm}^{-1}$ und $\nu_3(V)=1626\text{cm}^{-1}$ mit der Zunahme des Aggregationsgrades haben den selben Ursprung wie die bathochrome Verschiebung des elektronischen Zustands (III): eine geordnete *Verdrillung* entlang der Polymerketten. Wie bei der Schwingungsspektroskopie sei daran erinnert, daß solch ein Effekt der intramolekularen Helix-Bildung aufgrund intermolekularer Aggregation auch bei Biopolymeren zu beobachten ist.

In dem hier angewandten Modell besitzen die elektronischen Übergänge eine eindeutige Polarisation bezüglich der Längsachse der Polymerketten. Um die Polarisation der Absorptionsbanden (I) und (II) zu untersuchen, wurde einerseits das Polymer im noch nicht konvertierten Zustand auf einem Quarz-Substrat unidirektional gerieben, konvertiert und auf 120°C für 2.5h getempert. Die Dicke betrug 50-60nm. Von diesem Film wurden dann UV-VIS-Spektren durch einen Polarisator aufgenommen. Andererseits wurde ein freitragender Präkursor-Film bei etwa 50-70°C verstreckt, konvertiert und bei 160°C ca. 2.5h getempert. Von diesem etwa 3-5µm dicken Polymerfilm wurden Photolumineszenz-Anregungsspektren bei polarisierter Anregung gemessen. In Abbildung 5.16 sind die Ergebnisse dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß der elektronische Übergang (I) vorwiegend in Richtung der Polymerketten und das Absorptionsband (II) senkrecht zu den selben polarisiert ist, so daß die Forderung im Exzitonen-Modell aus Kapitel 3 nach definierter Polarisation der elektronischen Übergänge für PPV tatsächlich erfüllt wird. Für die UV-VIS-Spektroskopie wurde der Polymerfilm nicht höher als bei 120°C getempert, weil die Übergangswahrscheinlichkeiten von der Aggregation unbeeinflusst sein sollten. Bei der Verstreckung der Polymerfilme wird die Aggregation mechanisch induziert und kann nicht verhindert werden. Die höhere Temperatur wird dadurch gerechtfertigt, daß die verstreckten Filme um vieles dicker waren als die geriebenen. Der Ursprung des Peaks bei 3eV in den PL-Anregungsspektren ist kontrovers und soll im Zusammenhang mit der PLQE später diskutiert werden.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß die elektronischen Eigenschaften des PPV, wie sie aus den UV-VIS-Spektren hervorgehen einer starken Elektronenkorrelation unterworfen sind. Aufgrund des geringen intramolekularen Elektronentransfers, der schon durch die IR- und RM-Spektroskopie bestätigt wurde (siehe Abschnitt 5.1.1) können die PPV-Ketten als aneinander gehängte TSB-Chromophore in zick-zack-Anordnung angesehen werden. Damit hat die energetisch niedrigste Absorptionsbande (I)+(II) des PPV ihren Ursprung nicht in einer Verteilung von unterschiedlich langen, konjugierten Polymersegmenten, sondern in der intramolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter Chromophore. Man kann sagen, daß in PPV die De-

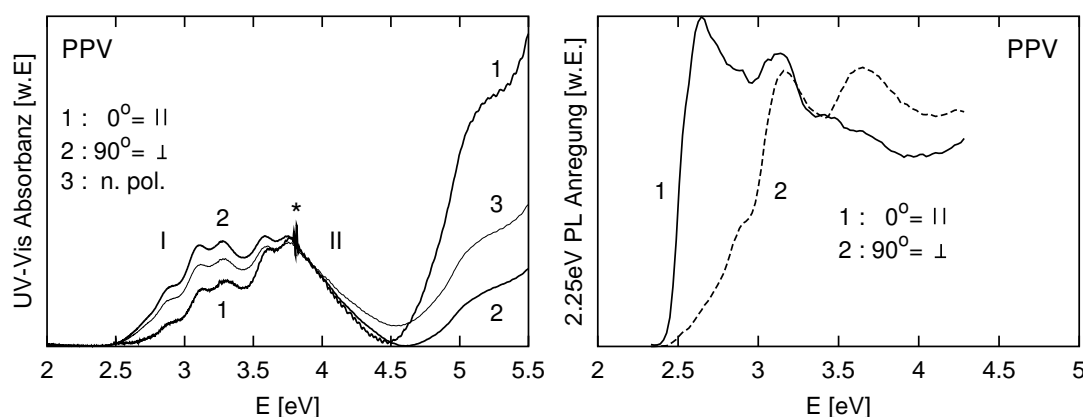


Abbildung 5.16: Links: durch einen Polarisator gemessenen UV-VIS-Spektren von unidirektional geriebenem PPV im Bereich der elektronischen Übergänge (I) und (II). Rechts: PLA-Spektren eines verreckten PPV-Films in Abhängigkeit der polarisation des anregenden Lichtes. Man erkennt aus beiden Experimenten die im Modell des molekularen Exzitons geforderte Polarisation der durch DAVYDOV-Kopplung entstandenen Übergänge. Detektion bei 2.25eV

lokalisation der Anregung im Vergleich zur Elektronendelokalisation deutlich überwiegt. Dies wird durch die Arbeiten von OBRZUT et al. [Obr87a, Obr87b] und MARTIN und BRADLEY et al. [Mar99] unterstützt. Im ersten Fall wurde das Exzitonen-Modell auf PPV angewandt, ohne jedoch eine DAVYDOV-Aufspaltung anzusetzen und ohne die intermolekulare Packung und die damit verbundenen Änderungen in den Übergangswahrscheinlichkeiten zu berücksichtigen. Polarisationsmessungen wurden nicht durchgeführt. In der zweiten Arbeit wird auf der Basis von UV-VIS-Spektroskopie und Elektroabsorption festgestellt, daß die Absorptionsbande (II) des PPV ihren Ursprung nicht in einer Verteilung von Konjugationslängen haben kann.

Nun sollen die PL- und PLA-Spektren analysiert werden. In Abbildung 5.17 sind diese als Funktion der Konversionstemperatur dargestellt. Unterhalb von 140°C findet man in der PL elektronisch-vibronische Emissionsbanden bei 2.55eV, 2.4eV und 2.18eV. Besonders oberhalb von 120°C verstärken sich die beiden letztgenannten Übergänge. Zwischen 140°C und 150°C findet eine bathochrome Verschiebung statt und es entstehen Emissionsbanden bei 2.41eV, 2.25eV und 2.1eV. Die vibronische Progression des elektronischen Grundzustandes entspricht einer Energie von ca. 1200cm^{-1} . Während der bathochromen Verschiebung von etwa 0.1-0.15eV ($806\text{-}1209\text{cm}^{-1}$) findet auch eine Reorganisation der Intensitäten zwischen den elektronisch-vibronischen Emissionsbanden statt.

Im angeregten Zustand wird sich eine veränderte Gleichgewichtsposition der Atome im Molekülgerüst einstellen, was einer Verschiebung ΔQ in der Schwingungskordinate gleichkommt. Vor der Emission wird eine Relaxation in den niedrigsten vibronischen Zustand des angeregten elektronischen Zustandes stattfinden und deshalb ist die Emissionsenergie kleiner als die Anregungsenergie. Im nicht aggregierten Zustand scheint die Verschiebung ΔQ nicht sehr groß zu sein, denn der höchstenergetische elektronisch-vibronische Übergang (0-0) hat die höchste Intensität, also die größte Übergangswahrscheinlichkeit. Bei Aggregation erfährt das PL-Spektrum eine bathochrome Verschiebung und der (0-0)-Übergang besitzt nun nicht mehr die höchste

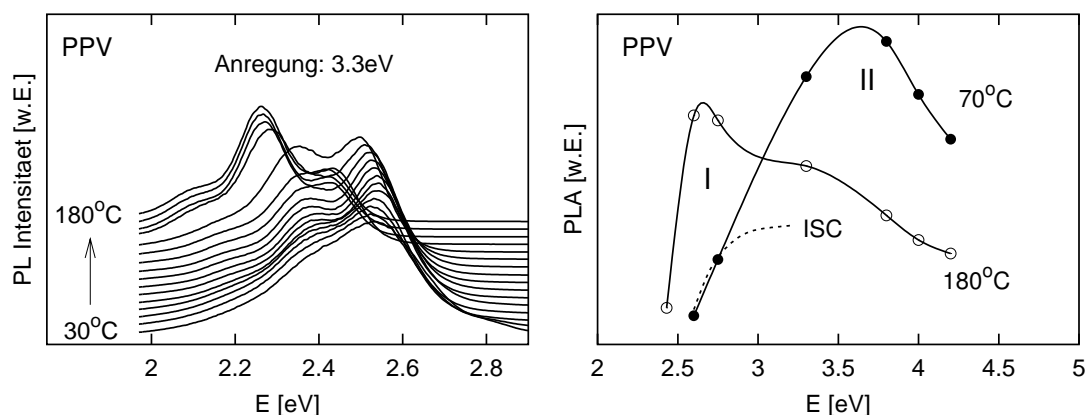


Abbildung 5.17: Links: PL-Spektren von PPV aus der Präpolymerroute als Funktion der Konversionstemperatur. Die Anregung der PL fand bei 3.3eV statt. Rechts: PLA-Spektren von PPV nach der Abspaltung der lösungsvermittelnden Gruppen und vor der Aggregation (70°C) und nach der Aggregation (180°C). Detektiert wurde bei I: 2.26eV, II: 2.55eV. Die gestrichelte Linie stellt die Effizienz des Übergangs aus der Singulett- in die Triplett-Mannigfaltigkeit (*Intersystem Crossing: ISC*) dar, wie sie von ÖSTERBACKA experimentell ermittelt wurde [Ost99].

Intensität. Beides kann durch eine weitere Verschiebung δQ in der Schwingungskordinate (z.B. durch die Bildung der Helix-Struktur bei der Aggregation) und der VAN DER WAALS-Wechselwirkung zu den nähergerückten Chromophoren auf den benachbarten Polymerketten erklärt werden. In Abbildung 5.18 ist die bathochrome Verschiebung $2.40\text{eV} \rightarrow 2.25\text{eV}$ über die Konversionstemperatur aufgetragen und dargestellt, welche Wirkung eine Verschiebung δQ haben könnte. Es handelt sich genau genommen um die so genannte anomale STOKES-Verschiebung, die prinzipiell einen Lösungsmittelleffekt darstellt und der veränderten Umgebung der einzelnen Chromophoren Rechnung trägt.

In Abbildung 5.17 sind weiterhin die PLA-Spektren von PPV für zwei Konversionsstadien (Konversion bei $T_1 = 70^\circ\text{C}$ und Konversion bei $T_2 = 180^\circ\text{C}$) aufgetragen. Es sollen diese den nicht aggregierten (T_1) und den aggregierten Zustand (T_2) des Polymerfestkörpers darstellen. Da die elektronischen Prozesse in PPV schneller stattfinden als die vibronische Relaxation, sind UV-VIS- und PLA-Spektren nicht identisch. Die PLA-Spektren entsprechen prinzipiell dem relaxierten angeregten Zustand. Man erkennt dennoch in der Entwicklung bezüglich der Konversionstemperatur ein zu den UV-VIS-Spektren ähnliches Verhalten. Eine effiziente PL-Anregung ist vor der Aggregation (T_1) mit 3.7eV zu erreichen, während man nach der Aggregation (T_2) am besten mit einer Energie von 2.6eV anregt. Mit anderen Worten nimmt die Effizienz der PL-Anregung mit 3.7eV (das ist innerhalb der Zustandes (II)) als Funktion ansteigender Konversionstemperatur ab. Im Gegenteil dazu erhöht sich die Effizienz der PL-Anregung mit zunehmender Konversionstemperatur, wenn man mit 2.6eV anregt (das ist innerhalb des Zustandes (I)). Dies bedeutet daß sich im Laufe des Konversionsprozesses, genauer genommen des Aggregationsprozesses, etwa oberhalb von 3eV nichtstrahlende Rekombinationskanäle öffnen, z.B. Übergänge aus der

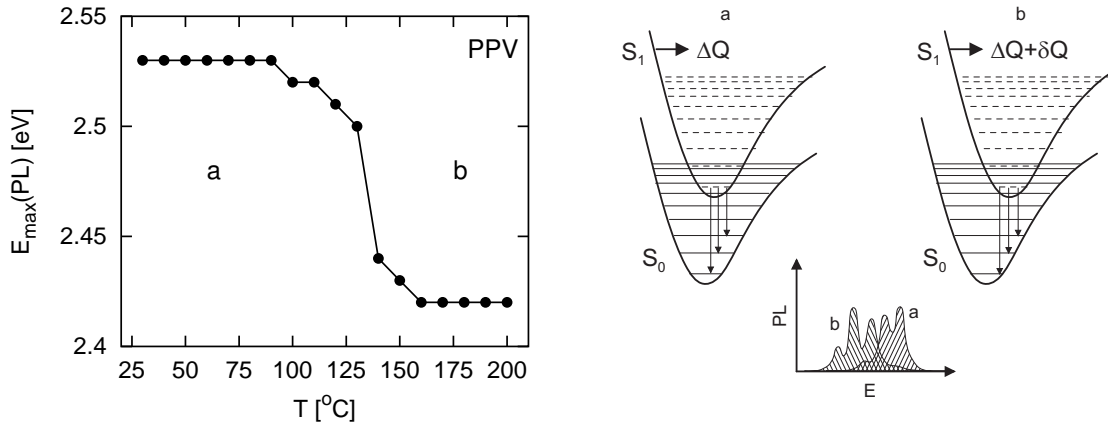


Abbildung 5.18: Darstellung der bathochromen Verschiebung der PL-Spektren als Funktion der Konversionstemperatur. Ab etwa 100–120 °C findet dieser Übergang statt. Er wird mit einer weiteren Verschiebung δQ der Schwingungskordinate des angeregten Zustandes in Verbindung gesetzt, die bei der Aggregation der Polymerketten eintritt (anomale STOKES-Verschiebung).

Singulett- in die Triplett-Mannigfaltigkeit. In Abbildung 5.17 ist aus diesem Grunde auch die Effizienz der Triplett-erzeugung durch *Intersystem Crossing* (ISC), wie sie von ÖSTERBACKA et al. bestimmt wurde eingetragen. Es handelte sich bei dem Experiment um konvertiertes und damit aggregiertes PPV [Ost99].

Nimmt man an $[II]$ sei die Konzentration angeregter Zustände (II) und analog dazu $[I]$ die Konzentration der angeregten Zustände (I), so kann man für die Erzeugung des strahlenden Zustandes (I) nach Anregung in den Zustand (II) schreiben:

$$[I] = \frac{k_{II \rightarrow I}}{k_{I \rightarrow 0} + k_{I \rightarrow x}} [II] \quad [II] = \frac{k_{0 \rightarrow II}}{k_{II \rightarrow I} + k_{II \rightarrow y}} [0]. \quad (5.7)$$

Hierbei repräsentieren die k die Übergangsraten zwischen den im Index angegebenen Zuständen. x und y sollen zunächst nicht weiter spezifizierte Zustände sein, die in die Triplett-Mannigfaltigkeit vermitteln oder sich dort befinden und 0 ist der Grundzustand. Die Emissionsintensität ergibt sich dann aus

$$I^{\text{em}} = k_{I \rightarrow 0} [I] = k_{0 \rightarrow II} \frac{k_{I \rightarrow 0}}{k_{I \rightarrow 0} + k_{I \rightarrow x}} \frac{k_{II \rightarrow I}}{k_{II \rightarrow I} + k_{II \rightarrow y}} [0]. \quad (5.8)$$

Vor der Aggregation ist die Anregung in Zustand (I) aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeit nicht effizient genug. Dagegen ist eine Anregung in den Zustand (II) möglich, so daß über interne Konversion ($k_{II \rightarrow I}$) Zustand (I) besetzt werden kann und die PL-Emission einen hohen Wert besitzt. Es spielt eine bedeutende Rolle, daß die Rekombination in die Triplett-Mannigfaltigkeit über $k_{II \rightarrow y}$ klein ist und daß Rekombinationskanäle über $k_{I \rightarrow x}$ Zustand (I) nicht signifikant entleeren. Nach der Aggregation eröffnen sich nichtstrahlende Rekombinationskanäle für (II), das heißt $k_{II \rightarrow y}$ wird größer. Daher wirkt die Anregung der PL über Zustand (II) nicht mehr so effizient. Im Gegenteil dazu steigt aber nun die Übergangswahrscheinlichkeit in den Zustand (I), also $k_{0 \rightarrow I}$ was seine Besetzung erleichtert und die PL-Emission aus diesem Energieniveau erhöht. $k_{I \rightarrow x}$ kann als klein und konstant angenommen werden.

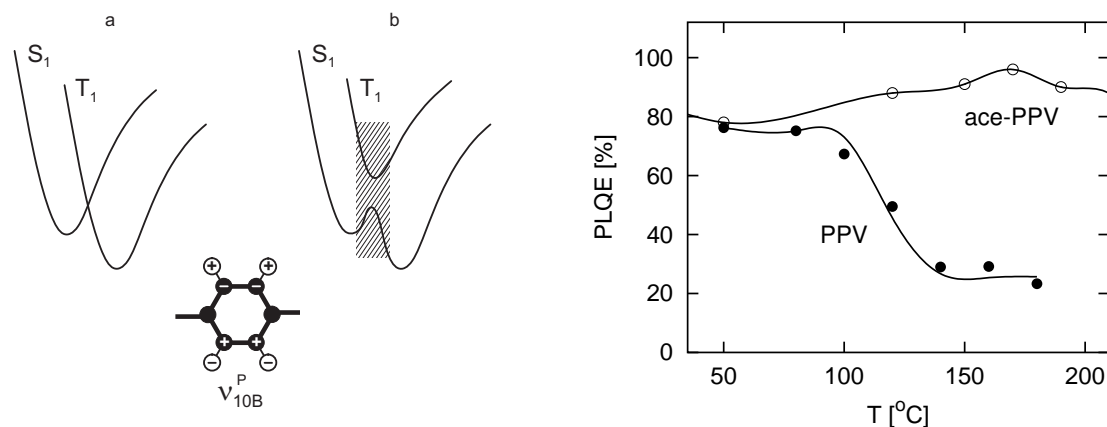


Abbildung 5.19: Links: Als Mechanismus für die Rekombination (ISC) von der Singulett- in die Triplett-Mannigfaltigkeit wird die Spin-Bahn-Kopplung durch adef-Schwingungen angenommen (a und b entsprechen der Darstellung in Abbildung 5.18). Rechts: Es sind die PLQE-Werte für PPV und ace-PPV (von TZOLOV gemessen) als Funktion der Konversionstemperatur dargestellt. Erwartungsgemäß erniedrigt sich bei PPV die PLQE da dieses Polymer im Gegensatz zum acetoxy-Derivat aggregiert.

Es wurde bereits angesprochen, daß es um die 3eV womöglich einen elektronischen Zustand gibt, der mit dem Zusammenrücken der Polymerketten Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Mannigfaltigkeit vermittelt. Ein solcher effizienter Kanal wurde tatsächlich bei ca. 3eV mittels Zwei-Photonen-Floureszenz nachgewiesen [Bak93]. Hier findet man auch einen Zustand 3A_1 , der mittels Photoabsorption gemessen wurde [Len94]. Eine Mischung dieser Zustände mit dem Zustand (II) könnte die Singulett- mit der Triplett-Mannigfaltigkeit koppeln, doch ist dies gegenwärtig nicht geklärt. Ein Übergang zwischen dem niedrigen Singulett bei 2.6eV und dem ersten angeregten Triplett bei ca. 1.55eV ist unwahrscheinlicher als ein entsprechender Übergang zwischen dem Singulett bei 3.1eV und dem Triplett bei ca. 3eV, da der energetische Abstand beim letzteren Paar viel kleiner ist.

Es bleibt aber unklar, ob die Zustände $^1A_1, ^3A_1$ überhaupt an einem ISC beteiligt sind und wenn ja, warum erst durch die Aggregation die Aktivierung des Rekombinationsprozesses stattfindet. Vielleicht hängt die Aktivierung mit der Verkipfung der *P*-Ringe gegeneinander zusammen. Dieser Punkt bedarf weiterer Aufklärung. In der vorliegenden Arbeit wird folgende Möglichkeit für ISC in PPV vorgeschlagen (siehe Abbildung 5.19). Ein möglicher Mechanismus für Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich aus der Rehybridisierung der Molekülorbitale während CH-adeF-Schwingungen (siehe Kapitel 3). Mittels IR-Spektroskopie wurde festgestellt, daß solche Schwingungen (insbesondere die bei $\nu_{17B}(P)=555\text{cm}^{-1}$, $\nu_{10B}(P)=835\text{cm}^{-1}$, $\nu_4(V)=964\text{cm}^{-1}$) mit zunehmender Aggregation an Intensität gewinnen, was einer Erhöhung der Schwingungsamplitude gleichkommt. Auch RM-aktive, adef-Schwingungen der *P*-Einheiten, wie die bei $\nu_{10A}(P)=200\text{cm}^{-1}$, $\nu_{16A}(P)=405\text{cm}^{-1}$ und $\nu_4(P)=855\text{cm}^{-1}$ nehmen mit dem Aggregationsgrad an Intensität zu. Hierdurch schwingt der Charakter der Orbitale der C-Atome zwischen rein sp^2 und sp^n . Die periodische Zu- und Abnahme des s-Charakters der Orbitale ist zwar ein schwacher aber kein unbedeutender Mechanismus für Spin-Bahn-Kopplung, der auch in Benzen beobachtet wird [Hen71, Mad76, Tur91]. Damit kann die Rehybridisierung in PPV die Mischung von Singulett-

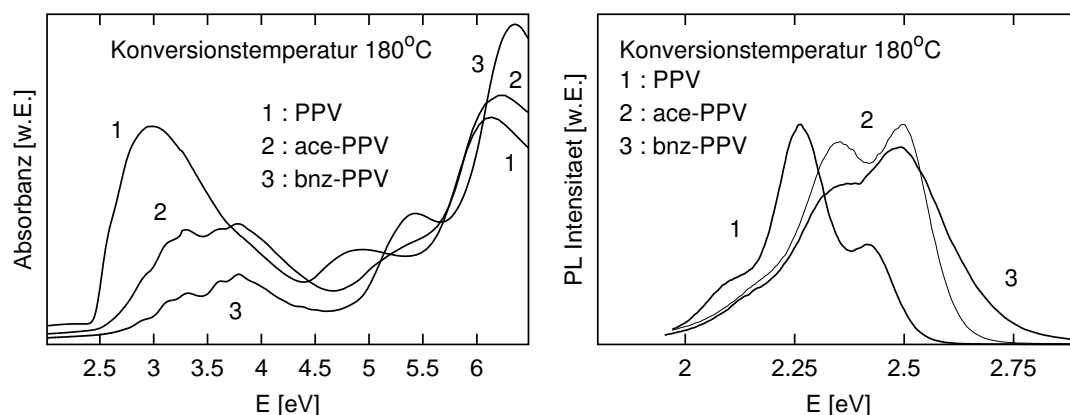


Abbildung 5.20: Links: Vergleich der UV-VIS-Spektren von PPV mit ace-PPV und dem Derivat bnz-PPV. Rechts: Die entsprechenden PL-Spektren. Alle Polymere wurden unter identischen Bedingungen konvertiert und zeigen die erwartete Abhängigkeit von der Größe des intermolekularen Abstandhalters. PPV hat keinen Substituenten, bei ace-PPV wirkt eine CH_3 -Gruppe, beim bnz-PPV wirkt ein Benzenring (C_6H_6). Erwartungsgemäß nimmt in dieser Reihenfolge der endgültige Interkettenabstand zu: 1: 5\AA , 2: 8\AA 3: $\geq 10\text{\AA}$.

und Triplett-Zuständen begünstigen. In Abbildung 5.19 ist dies qualitativ dargestellt und die PLQE von PPV und ace-PPV über die Konversionstemperatur aufgetragen und man erkennt sehr deutlich, daß die PL-Quantenausbeute des ace-PPV kaum eine Änderung mit der Temperatur erfährt. Es bestätigt sich auch hier, daß die Abstandhalter im Copolymer-Derivat eine Aggregation der Polymerketten auf kleine Abstände unterdrücken. Damit findet auch keine Verdrillung der PPV-Ketten im Derivat statt und auch die Schwingungseigenschaften bleiben im Vergleich zur isolierten Kette weitestgehend unverändert, womit auch eine Kopplung zwischen Singulett- und Triplett-Mannigfaltigkeit ineffektiv bleibt.

Um zu zeigen, daß der Substituent im ace-PPV tatsächlich als Abstandhalter wirkt und *nicht* die effektive Konjugation verkürzt, wurde von J. GMEINER am Lehrstuhl EPII der Universität Bayreuth neben dem acetoxy-Derivat ein ähnliches Polymer hergestellt mit dem einzigen Unterschied, daß anstatt einer CH_3 -Gruppe im Substituenten ein Benzenring angehängt wurde (siehe bnz-PPV in Abbildung 4.1 in Kapitel 4). Damit wurde eine Vergrößerung des intermolekularen Abstandes angestrebt. In Abbildung 5.20 sind die UV-VIS- und PL-Spektren der bei 180°C konvertierten Polymere PPV, ace-PPV und bnz-PPV dargestellt (die IR-, RM-, UV-VIS- und PL-Spektren von bnz-PPV als Funktion der Konversionstemperatur sind in Anhang B zu finden). Man erkennt sehr deutlich, daß wie erwartet, die Aggregation in bnz-PPV im Vergleich zum ace-PPV noch weiter unterdrückt wird. Alle spektralen Eigenschaften lassen sich mit dem Modell aus Kapitel 3 beschreiben. Mit seiner Hilfe ergibt sich für die Copolymer-Derivate ein endgültiger, durchschnittlicher intermolekularer Abstand von $r_i \approx 8\text{\AA}$ für ace-PPV und von $r_i \geq 10\text{\AA}$ für bnz-PPV. Das deutet darauf hin, daß die Aggregation in dünnen Filmen von ace-PPV eventuell, wie beim Homopolymer effektiver vor sich geht als in dicken Filmen. Zur Erinnerung: mittels IR- und RM-Spektroskopie (an dicken Filmen einiger μm) ergab sich für ace-PPV ein mittlerer Interkettenabstand $r_i \approx 10\text{\AA}$ und für bnz-PPV sogar $r_i \approx 20\text{\AA}$. Für dmo-PPV beobachtet man nur eine leichte Änderung der Intensitäten (I) und (IV) unter den gegebenen Herstellungsbe-

dingungen. Im Gegensatz zu den anderen Derivaten führen aber leichte Abweichungen von diesen Herstellungsbedingungen, wie z.B. unterschiedliche Lösungsmittel, Heizraten und Druck zu drastisch veränderten elektronischen Eigenschaften. Solche Abhängigkeiten sind bei den anderen Derivaten bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei dmo-PPV. Diese Effekte wurden auch von NGUYEN et al. an dialkoxy-Derivaten des PPV beobachtet und die Substituenten an den *P*-Ringen für die Beobachtungen verantwortlich gemacht [Ngu99, Ngu00a, Ngu00b]. Bezüglich dmo-PPV muß man also feststellen, daß es zwar mit großer Wahrscheinlichkeit intermolekular ungeordnet vorliegt, doch intramolekular verschiedene, stabile Konformationen annehmen kann.

5.1.3 Der Einfluß der Filmdicke und des Substrates

Bisher wurde festgestellt, daß sich der Grad der intermolekularen Aggregation in PPV durch Temperung und durch den Einbau von Abstandshaltern wie z.B. *acetoxy*- und *benzoyl*-Gruppen steuern läßt. Weiterhin wurde im letzten Abschnitt gefunden, daß die charakteristischen Konversionstemperaturen T_{HT} , T_0 und T_a Funktionen der Dicke der Polymerfilme sind. Genau genommen ist der Aggregationsprozeß schichtdickenabhängig. Um diesen vermeintlichen Zusammenhang nachzuweisen, wurden, wie im Folgenden erklärt, zwei Strategien verfolgt. Einerseits wurden mittels IR- und RM-Spektroskopie Filme unterschiedlicher Dicke untersucht, die bei Temperaturen konvertiert wurden, bei der die dickeren Filme gerade nicht aggregieren (140-150°C). Andererseits wurden mittels UV-VIS-Spektroskopie ultradünne PPV-Filme untersucht, die bei Konversionstemperaturen hergestellt wurden, bei denen eine Aggregation erwünscht war (160°C). Im ersten Experiment konnte man dann bei fester Temperatur über die Variation der Schichtdicke den Aggregationsgrad durchfahren. *Kontrollparameter* waren die Aggregationsbande $\nu_{11}(\nu)$ in den IR- und das Verhältnis der Moden $\nu_3(\nu)$ und $\nu_2(\nu)$ in den RM-Spektren. Im zweiten Experiment wurde durch die extrem geringe Dicke und damit der hohen Verdünnung der Chromophoren die Möglichkeit zur Ausbildung von Aggregationsdomänen unterdrückt. Dies wurde am Verhalten der Absorptionsbanden (I) und (IV) erkannt.

In Abbildung 5.21 sind die IR-Spektren von zwei vergleichbar dicken Filmen ($\approx 10\mu\text{m}$) im interessanten Bereich der IR-Aggregationsbande $\nu_{11}(\nu)$ bei 784cm^{-1} dargestellt. Eine der Proben wurde als Tropffilm hergestellt und war ca. $10\mu\text{m}$ dick und die zweite Probe entstand aus 16 sukzessiv aufeinander gerakelten dünnen Filmen einer Dicke von etwa 600nm. Die Gesamtdicke der zweiten Probe ergab sich so zu ca. $9.6\mu\text{m}$. Die Konversion der Filme fand bei etwa 140°C ($< T_a$) für 2.5h statt, also unter Bedingungen bei denen die Aggregation in Dicken Filmen gerade noch nicht stattfindet, jedoch bei dünnen Filmen eventuell schon beginnt. Man erkennt deutlich, daß die Aggregationsbande bei 784cm^{-1} nur bei der zweiten Probe ausgeprägt ist, was bedeutet, daß in dünnen Filmen die Aggregation bei niedrigeren Temperaturen beginnt, so wie es bereits bei den in situ UV-VIS-Messungen vermutet wurde. Das selbe Experiment wurde auch mit *ace*-PPV durchgeführt. Der Tropffilm hatte eine Dicke von ca. $9.0\mu\text{m}$ und der aus 16 aufeinander gerakelten dünnen Filmen einer Dicke von 800nm ergab sich zu einer Gesamtdicke von $12.8\mu\text{m}$. Die Konversion der Polymerfilme fand ebenfalls bei 140°C ($< T_a$) für 2.5h statt. Ganz schwach deutet sich nun für die dünnen Filme des *ace*-PPV eine Bande bei ca. 784cm^{-1} an. Dies war zu erwarten, denn es wurde bereits mittels IR-Spektroskopie für *ace*-PPV festgestellt,

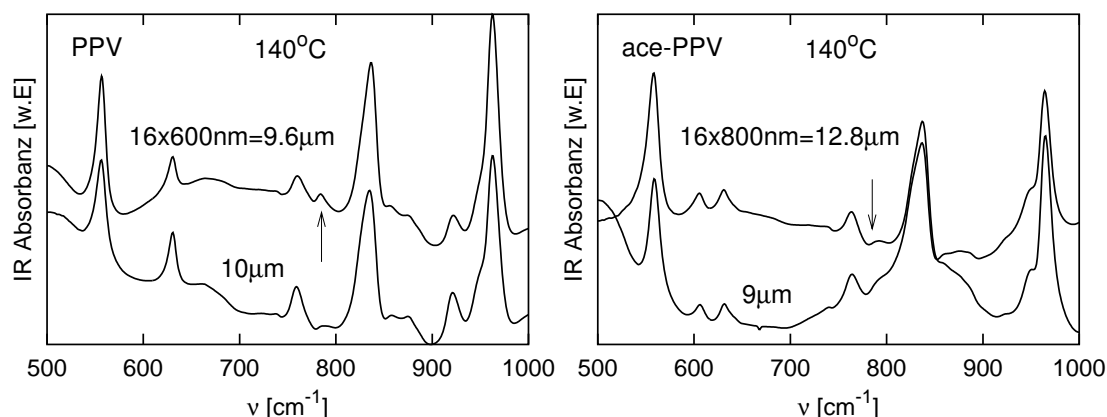


Abbildung 5.21: IR-Spektren von PPV- (Links) und ace-PPV-Filmen (Rechts) unterschiedlicher Dicke für Konversionstemperaturen unterhalb der Aggregationstemperatur T_a . Erwartungsgemäß ist die Aggregation beim Homopolymer dickenabhängig, beim Derivat in diesem Dickenbereich schwach doch erkennbar.

daß in dicken Filmen der mittlere intermolekulare Abstand ca. 10\AA sein muß und mittels UV-VIS-Spektroskopie wurde festgestellt, daß der mittlere intermolekulare Abstand in den dünnen Filmen etwa 8\AA beträgt, womit auch für ace-PPV eine dickenabhängige Aggregation zu beobachten ist.

Es stellt sich nun die Frage, wann ein Film als *dick* oder *dünn* anzusehen ist. Um dieser Frage nachzugehen, wurden RM-Spektren von unterschiedlich dicken Filmen aufgenommen. In Abschnitt 5.1 wurde festgestellt, daß das Verhältnis der RM-Banden $\nu_3(\nu)$ und $\nu_2(\nu)$ für das Homopolymer eine weitere gute Kenngröße des Aggregationsgrades darstellt. Daher wurde aus den RM-Spektren von PPV- und ace-PPV-Filmen unterschiedlicher Dicke dieser Wert ermittelt und wie in Abbildung 5.22 über die Filmdicke aufgetragen. Wie die IR-Proben wurden auch die RM-Filme nach der Konversion bei 140°C ($< T_a$) ca. 2.5h getempert. Die untersuchten Filme lagen in einem Dickenbereich von 100nm - $10\mu\text{m}$ und wurden alle gleichzeitig auf einem Substrat konvertiert. Es ist deutlich zu beobachten, wie die Spektren mit abnehmender Filmdicke die Erhöhung des Aggregationsgrades widerspiegeln, obwohl die Konversionsbedingungen für alle Filme identisch sind und die Konversionstemperatur unterhalb von T_a eingestellt wurde.

Für das Homopolymer erkennt man weiterhin einen *Übergang* bei $1\text{-}3\mu\text{m}$. Die Erklärung dieser mehr oder weniger abrupten Stufe in der Meßkurve findet man durch die folgende Überlegung. Ist die Dicke des Polymerfilms d größer als die mittlere Polymerkettenlänge l , so liegen die Ketten und damit auch die aggregierten Bereiche willkürlich orientiert im Raum. Für $d < l$ werden die Polymerketten in der Dimension senkrecht zur Filmoberfläche eingeschränkt und dazu gezwungen sich zu *legen*, womit die Aggregation unterstützt und verstärkt wird (siehe Abbildung 5.22). Daher liegt die Vermutung nahe, daß für den beobachteten Übergang $d \approx l$ gilt und somit die durchschnittliche Kettenlänge etwa $1\text{-}3\mu\text{m}$ beträgt. Hieraus ergibt sich sodann ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa $2 \cdot 10^5\text{-}5 \cdot 10^5\text{g/mol}$ in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten von MACHADO et al. [Mac88] ($10^5\text{-}10^6\text{g/mol}$).

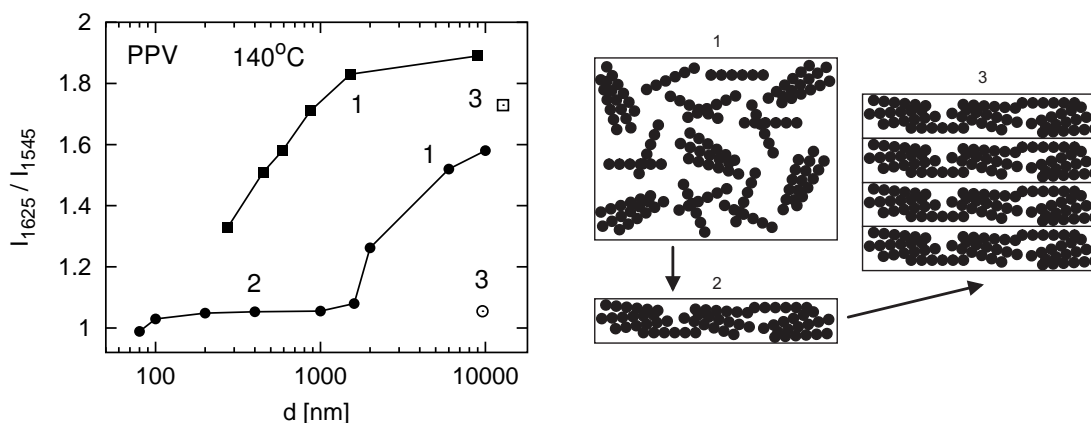


Abbildung 5.22: Links: Aus den RM-Spektren verschieden dicker PPV- (Kreise) und ace-PPV-Filmen (Quadrate) ermitteltes Verhältnis $\nu_3(\nu)/\nu_2(\nu)$ als Funktion der Schichtdicke. Die Konversionstemperatur war $< T_a$ bei 2.5h. Mit 1 werden *dicke*, mit 2 *dünne* Filme gekennzeichnet. Die Messpunkte 3 stammen von RM-Spektren der in Abbildung 5.21 dargestellten Mehrschichtfilmen. Rechts: Qualitative Darstellung der Verteilung der Polymerchromophore für die unterschiedlichen Filmdicken (Filmquerschnitt).

Man kann aus den Werten in Abbildung 5.22 abschätzen, daß der Interkettenabstand im dicksten PPV-Film etwa 9\AA , in den dünnen Filmen ca 5.5\AA beträgt. Für ace-PPV ergibt sich entsprechend für den dicksten und dünnsten Film ein Interkettenabstand von mehr als 11\AA bzw. von etwa 8\AA . Der Einbau der Abstandshalter unterdrückt also erwartungsgemäß die intermolekulare Aggregation im Derivat. In der Abbildung 5.22 sind zusätzlich die Werte $\nu_3(\nu)/\nu_2(\nu)$ der Mehrschichtfilme aus Abbildung 5.21 eingetragen und man erkennt sehr gut, wie die Schichtdicke der Komponentenfilme wiedergegeben wird (PPV: $16 \times 600\text{nm}$; ace-PPV: $16 \times 800\text{nm}$).

Noch dünnere PPV-Filme konnten mittels RM-Spektroskopie nicht mehr gemessen werden, da die Signalintensität zu gering war. Doch mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie gelang es PPV-Filme zu charakterisieren, die aus extrem verdünnten Präpolymerlösungen hergestellt wurden. In Abbildung 5.23 sind die UV-VIS-Spektren dieser Filme dargestellt. Sie wurden alle bei 160°C für 2.5h konvertiert also bei $T > T_a$. An der Form der UV-VIS-Spektren kann man ablesen, daß eine merkliche Aggregation in Filmen mit Dicken zwischen 7\AA und 11\AA stattfindet bzw. unterdrückt wird. Die *merkliche Aggregation* wurde bisher bei etwa 9\AA angesetzt, in sehr gutem Einklang mit den UV-VIS-Spektren in Abbildung 5.23. Das bedeutet also, daß in PPV-Filmen, die dünner sind als 9\AA eine effektive Aggregation der Polymerketten in Fischgrätstruktur aufgrund ihrer geringen Menge pro Volumeneinheit nicht mehr stattfinden kann. Filme die dicker sind als 9\AA enthalten hingegen genügend Chromophore, die aggregieren können. Daher zeigen die dickeren Polymerfilme die erwartete Spektrenform für das aggregierte Polymer. Die Entwicklung der UV-VIS-Spektren als Funktion der Dicke ist der Entwicklung als Funktion der Temperatur sehr ähnlich. Keine signifikante bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden (I) und (II) ist zu erkennen und statt dessen zeigt sich die bekannte Korrelation zwischen den Intensitäten der Banden I und IV und die Dynamik der *Verdrillungsbande* III. Da die hier untersuchten dünnen

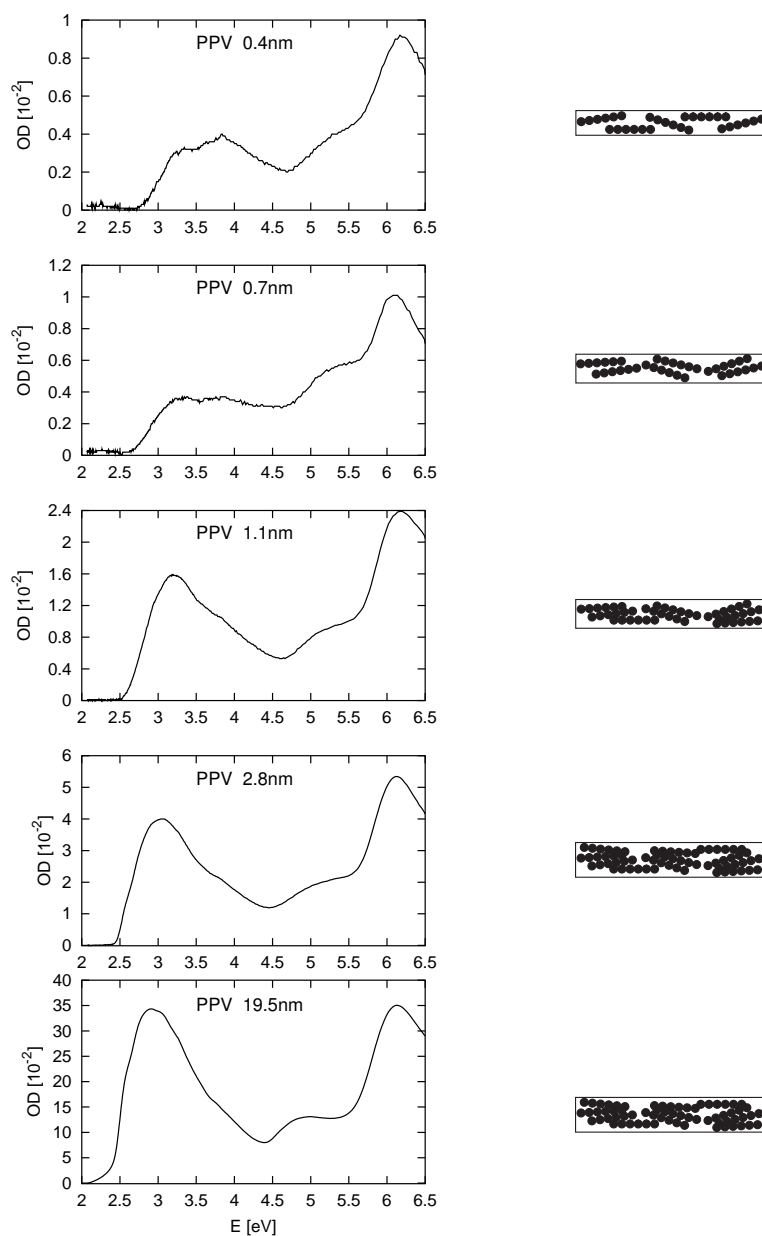


Abbildung 5.23: Links: UV-VIS-Spektren von sehr dünnen PPV-Filmen. Sie wurden mittels Rakel-Technik aus extrem verdünnten Präpolymerlösungen hergestellt. Rechts: Qualitative Darstellung der Verteilung der Polymerchromophore auf den Substraten (Filmquerschnitt).

Filme des PPV alle bei 160°C behandelt wurden, kann es sich bei den beobachteten Phänomenen nur um Aggregationseffekte handeln. In Abbildung 5.23 ist weiterhin dargestellt, wie man sich die Verteilung der Polymerchromophore auf dem Substrat vorstellen muß.

Neben der Abhängigkeit des Aggregationsgrades von der Filmdicke wurde auch der Einfluß des Substrates auf die Konversion bzw. Aggregation spektroskopisch untersucht. Als Substrate wurden Glas, FTO und ITO verwendet. Diese Untersuchung ist deshalb von Bedeutung, weil ITO als Standard-Anoden-Substrat für optoelektronische und photovoltaische Anwendungen benutzt wird. Schon von anderen Autoren wurden die Eigenschaften von auf unterschiedlichen Substraten konvertierter PPV-Filme untersucht. HEROLD et al. konnte zeigen, daß die Konversion auf ITO-Substraten zu einer chemischen Reaktion zwischen der durch den Polymerfilm freigesetzten Salzsäure und dem In führt, so daß sich an der Grenzfläche InCl_3 -Kristalle bilden [Her97a, Her97b]. Eine systematische Untersuchung der Auswirkungen dieser Zwischenschicht auf die Injektion und den Transport von Ladungsträgern und auf die Quantenausbeute der Lumineszenz wie auch auf die photovoltaische Effizienz steht noch aus.

In Abbildungen 5.24 und 5.25 sind die IR-Spektren der Polymere PPV bzw. ace-PPV dargestellt, die auf Glas-, FTO- und ITO-Substraten bei $T_a = 150^\circ\text{C}$ konvertiert wurden. Die Oberfläche der Glas-Substrate war nur teilweise mit FTO bzw. ITO bedeckt, so daß ein und der selbe Filme auf Glas *und* auf FTO bzw. ITO *gleichzeitig* konvertiert wurde. Das Hauptinteresse lag auf der Aggregationsbande $\nu_{11}(\nu)$ bei 784cm^{-1} . In Abbildung 5.24 erkennt man, daß die Konversion des PPV auf FTO und Glas praktisch zum selben Ergebnis führt. Demnach macht es aus spektroskopischer Sicht keinen merklichen Unterschied ob man PPV auf FTO, Glas oder freitragend konvertiert. Insbesondere erweist sich das FTO-Anoden-Substrat als *chemisch inert*. Im Gegensatz dazu resultiert die Konversion von PPV auf ITO offenbar in einer schnelleren Aggregation. Das kann dadurch erklärt werden, daß das In die chemische Konversion katalysiert, d.h. durch die Bildung von InCl_3 die Cl-Abspaltung begünstigt und somit den Konversionsprozeß beschleunigt.

Des weiteren beobachtet man für die Konversion des ace-PPV auf Glas und FTO wie beim Homopolymer in den IR-Spektren keine bedeutenden Unterschiede. Allerdings zeigt sich bei der Konversion auf dem ITO-Substrat nun auch bei diesem Polymer die Aggregationsbande bei $\nu_{11}(\nu)=784\text{cm}^{-1}$. Offenbar katalysiert In nicht nur eine zügigere Cl-Abspaltung sondern begünstigt die Reorganisation der Polymerketten, so daß sie sich *effektiver* zueinander ordnen können.

In der Abbildung 5.26 wurde die Intensität der Schwingungsmode $\nu_{11}(\nu)$ in Referenz zu der durch die Konversion nicht beeinflusste Mode bei 1515cm^{-1} als Funktion der Konversionstemperatur *und* des Substrates aufgetragen. Es ist sehr deutlich zu erkennen, daß die Aggregation auf ITO-Substraten schneller stattfindet als auf Glas oder FTO. Auch die PLQE dieser Filme als Funktion der Konversionstemperatur ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Es wurde mit 2.8eV angeregt, also im Bereich der Absorptionsbande (II). Man sieht, für Temperaturen bis ca. 120°C was man erwarten würde: eine Erniedrigung der PLQE aufgrund der Aggregation. Doch die weitere Erhöhung der Temperatur führt schließlich dazu, daß die PLQE des auf ITO konvertierten Polymerfilms in drastischer Weise auf einige wenige % abfällt, während sie bei dem auf Glas bzw. FTO konvertierten PPV knapp 20% beträgt. Im nächsten Abschnitt soll dieser Effekt der

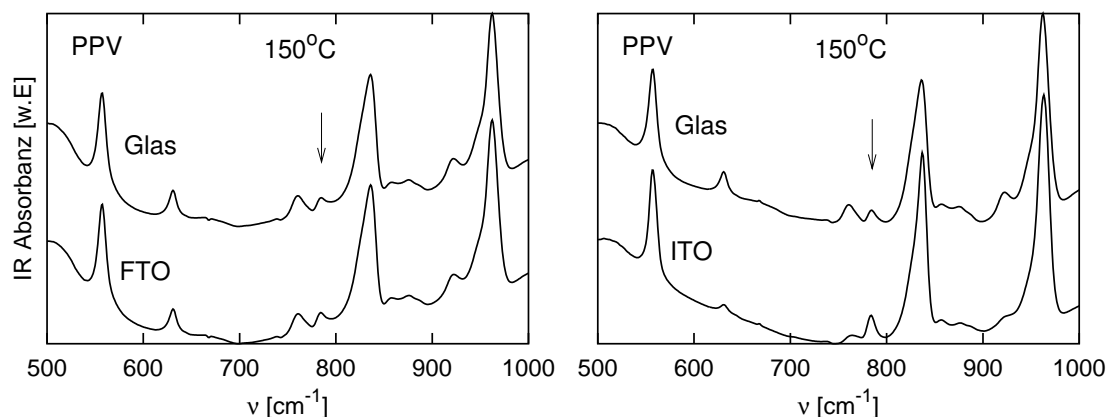


Abbildung 5.24: IR-Spektren von PPV-Filmen im Wellenzahlbereich der Aggregationsbande $\nu_{11}(\nu)=784\text{cm}^{-1}$ (Dicke: etwa $2\mu\text{m}$). Links: Konversion bei 150°C für 2h auf einem Glas/FTO-Substrat, wobei ein Teil des Films Glas, der andere Teil die FTO-Schicht bedeckte. Rechts: In analoger Weise, jedoch auf einem Glas/ITO-Substrat. Die Konversion auf ITO-Substraten führt zu einer zügigeren Aggregation.

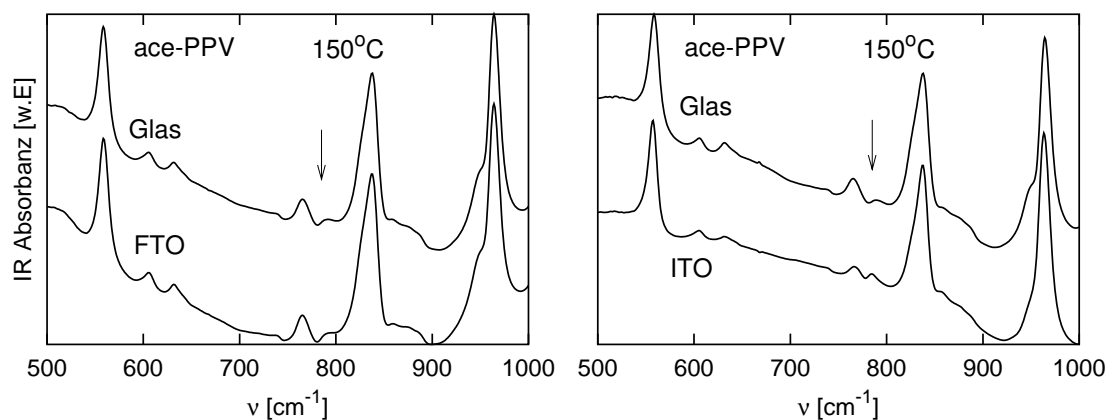


Abbildung 5.25: IR-Spektren von ace-PPV-Filmen im Wellenzahlbereich der PPV-Aggregationsbande $\nu_{11}(\nu)=784\text{cm}^{-1}$ (Dicke: etwa $3\mu\text{m}$). Links: Konversion bei 150°C für 2h auf einem Glas/FTO-Substrat, wobei ein Teil des Films Glas, der andere Teil die FTO-Schicht bedeckte. Rechts: In analoger Weise, jedoch auf einem Glas/ITO-Substrat. Auch bei dem Derivat führt die Konversion auf ITO-Substraten zu einer merklichen Aggregation.

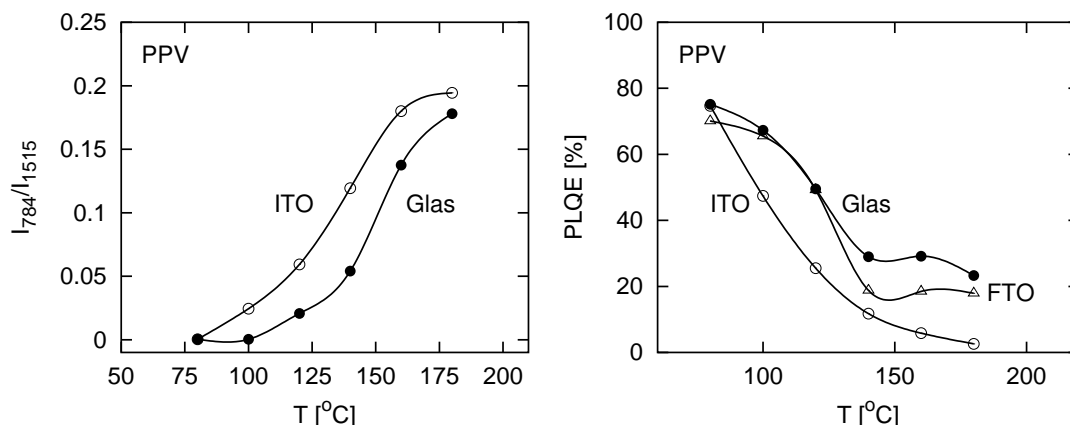


Abbildung 5.26: Links: Intensitätsverlauf der Aggregationsbande von PPV als Funktion der Konversionstemperatur und auf zwei unterschiedlichen Substraten, ITO und Glas. Rechts: PLQE-Verläufe: ITO, FTO, Glas.

Unterdrückung der Photolumineszenz durch *Dotierung* näher untersucht werden.

5.1.4 Der Einfluß von Dotierung

Bei der Konversion von PPV auf ITO-Substraten findet neben einer zügigeren Aggregation zwischen den Polymerketten und der Bildung von InCl_3 -Kristallen an der Grenzfläche des Polymers mit dem Substrat auch eine Durchsetzung des Polymerfestkörpers mit In statt. Im letzten Abschnitt wurden dicke Filme charakterisiert, also Proben, die in dieser Form eher selten zum Einsatz als Bauelemente kommen. Deshalb wurde die Dotierung an dünnen Filmen (50-100nm) durchgeführt und die Proben mittels UV-VIS- und PL-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 5.27 sind die UV-VIS-Spektren eines unterschiedlich stark FeCl_3 -dotierten PPV-Filmes dargestellt. Es wurde FeCl_3 anstatt InCl_3 verwendet, da ersteres sehr leicht in PPV eindringt und leichter in Lösung zu bringen ist. Der PPV-Film wurde zunächst auf übliche Weise bei 165°C für 2h konvertiert, womit er im aggregierten Zustand vorlag. Das geht auch aus dem entsprechenden UV-VIS-Spektrum in Abbildung 5.27L hervor. Anschließend wurde der PPV-Film für ca. 1s in eine FeCl_3 -Lösung (FeCl_3 in Acetonitril (AcN), 4%-ig) eingetaucht, um danach erneut ein UV-VIS-Spektrum aufzunehmen (Spektrum 1s in Abbildung 5.27L). Diese Prozedur wurde einige Mal wiederholt (Eintauchzeiten +2s, +4s, +6s) und ergab die Spektrensequenz in Abbildung 5.27L. Die höchste Dotierung entsprach somit einer Eintauchzeit von 13s. Man sieht wie das Spektrum mit zunehmender Aufnahme von Dotier- und Lösungsmittel sich zurückbildet. Man hat den Eindruck als würde der thermische Konversionsprozeß *rückwärts* ablaufen. Die Abnahme der (I)-Bande korreliert mit der Zunahme der Bande (IV) und die Bande (III) verschiebt sich von ihrer Position bei 4.9eV nach 5.3eV. Nach den bisherigen Ergebnissen scheint die Dotierung den intermolekularen Abstand also zu vergrößern. Die Photolumineszenz des dotierten Polymerfilms wurde bei einer Anregung mit 3.7eV gemessen, war aber schon nach dem ersten Eintauchen in die Dotierlösung sehr niedrig und wird hier nicht gezeigt. Erstaunlicherweise zeigt sich nach dem Spülen des Polymerfilms in reinem Lösungsmittel (AcN) die Photolumineszenz wieder, sogar

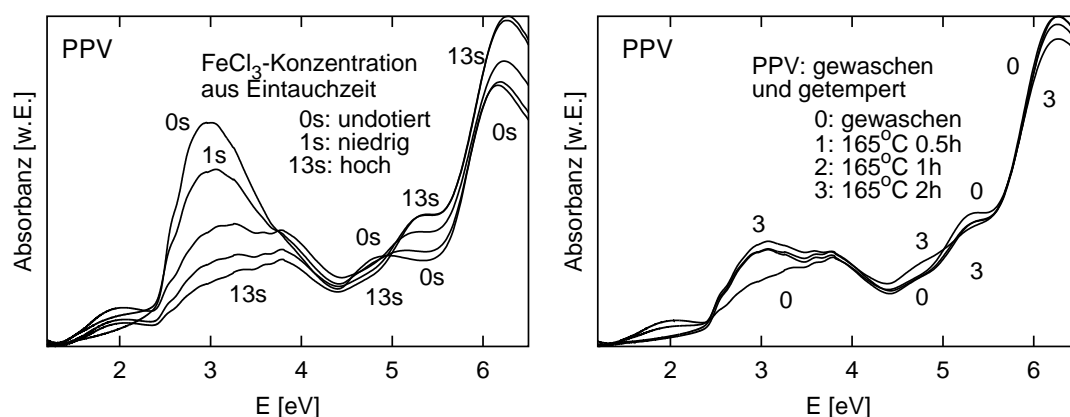


Abbildung 5.27: Links: PPV-Film, der bei 165°C für 2h hergestellt und anschließend mehrmals hintereinander in eine FeCl₃-Acetonitril-Lösung eingetaucht wurde. Nach jedem Eintauchen wurde ein UV-VIS-Spektrum des immer stärker dotierten Polymerfilms aufgenommen. Eintauchzeiten: 1s=niedrig, +2s=3s, +4s=7s, +6s=13s=hoch. Rechts: Nach dem Auswaschen des Dotiermittels mit reinem Lösungsmittel Acetonitril (AcN) und Trocknung ergab sich Spektrum 0. Dann wurde der Film bei 165°C für 0.5h=Spektrum 1, +0.5h=1h=Spektrum 2 und +1h=2h=Spektrum 3 getempert, um den Ausgangszustand wiederherzustellen, was nicht ganz gelang.

in stärkerem Maße als beim konvertierten, undotierten (0s) Film. Das UV-VIS-Spektrum des gespülten PPV-Filmes zeigt keinen merklichen Unterschied gegenüber jenem des dotierten Filmes (siehe Abbildung 5.27R). Nach dem Dotieren und Spülen herrscht im Polymerfilm offensichtlich eine niedrige intermolekulare Aggregation, so daß die Anregung der PL über den Zustand (II) effizienter ist (siehe auch Abschnitt 5.1.2). Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß das Lösungsmittel zwischen den Polymerketten als Abstandhalter wirkt, wobei aber PPV eigentlich *nicht löslich* ist. Interessanterweise dringt das reine Lösungsmittel nicht in den konvertierten Polymerfilm ein und perlt sogar ab. Demnach vermögen die Ionen des Dotiermittels (hier FeCl₃) das Polymergerüst derart *aufzuweichen*, daß das Lösungsmittel *mit* den Dotieragenten ohne Probleme in das Polymermaterial eindringen kann. Dann wirkt PPV prinzipiell als Schwamm und der Interkettenabstand nimmt zu. Im UV-VIS-Spektrum ist dies direkt zu erkennen. Das Eintauchen des Polymerfilms in das reine Lösungsmittel löst die Ionen wieder aus dem Material raus, doch das Lösungsmittel bleibt zunächst und kurzzeitig im Polymerfilm. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist bleibt ein poröses, kaum aggregiertes Polymermaterial zurück. Das Dotiermittel seinerseits wirkt als PL-Unterdrücker oder *Quencher*. Sobald es Ausgewaschen ist, zeigt sich die PL wieder. Es konnten keine Anzeichen gefunden werden, daß PPV bei diesem Experiment degradiert. Allerdings scheiterte der Versuch, über ein Tempern des Polymerfilms bei 165°C für 2h die intermolekulare Aggregation komplett wieder herzustellen. Das sieht man in der Spektrensequenz in Abbildung 5.27R. Daher wurde ein zweiter modifizierter Versuch durchgeführt. Es wurde ein PPV-Film auf 135°C 1.5h konvertiert und anschließend die Photolumineszenz gemessen. In Abbildung 5.28 ist das UV-VIS-Spektrum dieses Films dargestellt und das entsprechende mit (a) gekennzeichnete PL-Spektrum findet man in Abbildung 5.29. Für kurze Zeit (1s) wurde der Film in eine FeCl₃-AcN-Lösung (4%-ig) eingetaucht und die Photolumineszenz

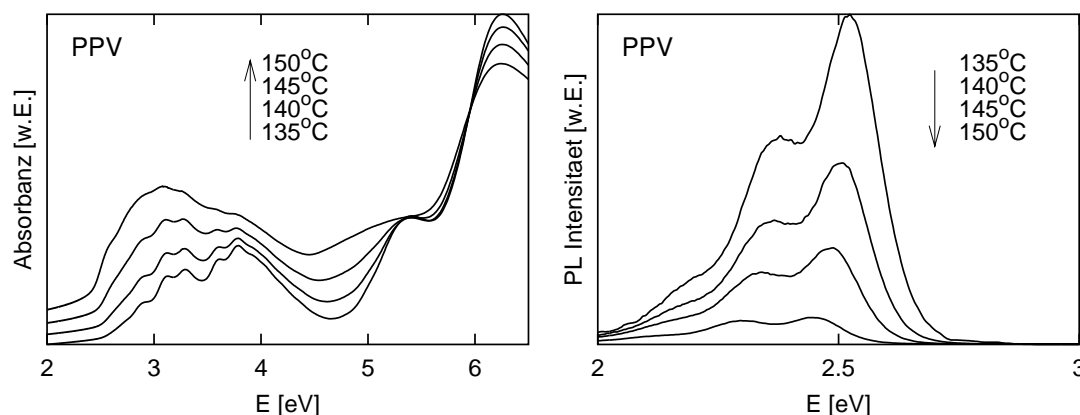


Abbildung 5.28: Links: UV-VIS-Spektren eines bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten PPV-Films. Nach jedem Tempersschritt wurde der Polymerfilm mehrmals in Dotierlösung (FeCl_3 in Acetonitril) und anschließend in Lösungsmittel (reines Acetonitril) getaucht. Von den dotierten und gewaschenen Filmen wurden PL-Spektren aufgenommen (siehe Abbildung 5.29); Rechts: PL-Spektren der getemperten Filme (mit a gekennzeichnete Spektren aus Abbildung 5.29).

gemessen. Es ergab sich das Spektrum (b) in Abbildung 5.29 und man erkennt eine deutliche Unterdrückung der PL. Anschließend wurde der Film in reinem Lösungsmittel gewaschen und erneut ein PL-Spektrum aufgenommen. Dieses Spektrum (c) weist wieder annähernd die selbe Intensität wie Spektrum (a). Nun wurde der Polymerfilm länger (2s) in die Dotierlösung getaucht, womit erwartungsgemäß die PL stärker unterdrückt wurde (Spektrum (d) in Abbildung 5.29). Erneutes Auswaschen des Dotiermittels führte wieder zum Ausgangszustand (a) (Spektrum (e)). Es folgte sodann die weitere Temperung des Polymerfilms auf 140°C für 1.5h um den Dotierversuch zu wiederholen und eine neue PL-Spektren-Sequenz a-e aufzunehmen. Auf diese Weise wurde der Film bis 150°C getempert. Die UV-VIS-Spektren sind in Abbildung 5.28 dargestellt, zusammen mit den PL-Spektren, die in Abbildung 5.29 mit (a) gekennzeichnet sind. Man erkennt deutlich den bekannten Aggregationsprozeß. Offenbar läßt sich dieser von den Dotierversuchen, die zwischendurch stattfanden nicht merklich beeinflussen.

Zusammenfassend kann man über die Dotierversuche folgendes feststellen (siehe Abbildung 5.29 1,2,3,4). Die im Lösungsmittel enthaltenen Ionen des Dotiermittels laden die Polymerketten derart auf, daß das Lösungsmittel *mit* den Dotieragenten in das Polymermaterial eindringen kann (2). Dabei wirkt der Polymerfestkörper wie ein Schwamm und das Lösungsmittel drückt die Polymerketten voneinander weg. Das Dotiermittel ist für die unterdrückte PL verantwortlich. Doch dieses kann mit reinem Lösungsmittel wieder aus dem Polymer ausgelöst werden. Das Lösungsmittel selber wirkt als Abstandhalter (3) und hinterläßt nach seinem Abdampfen ein poröses Polymer, daß auch durch Tempern nicht mehr in einen aggregierten Zustand gebracht werden kann (4). Das UV-VIS-Spektrum und die sich durch das Entfernen der *Quencher* wieder zeigende PL deuten in keiner Weise auf eine chemische Degradation des PPV hin.

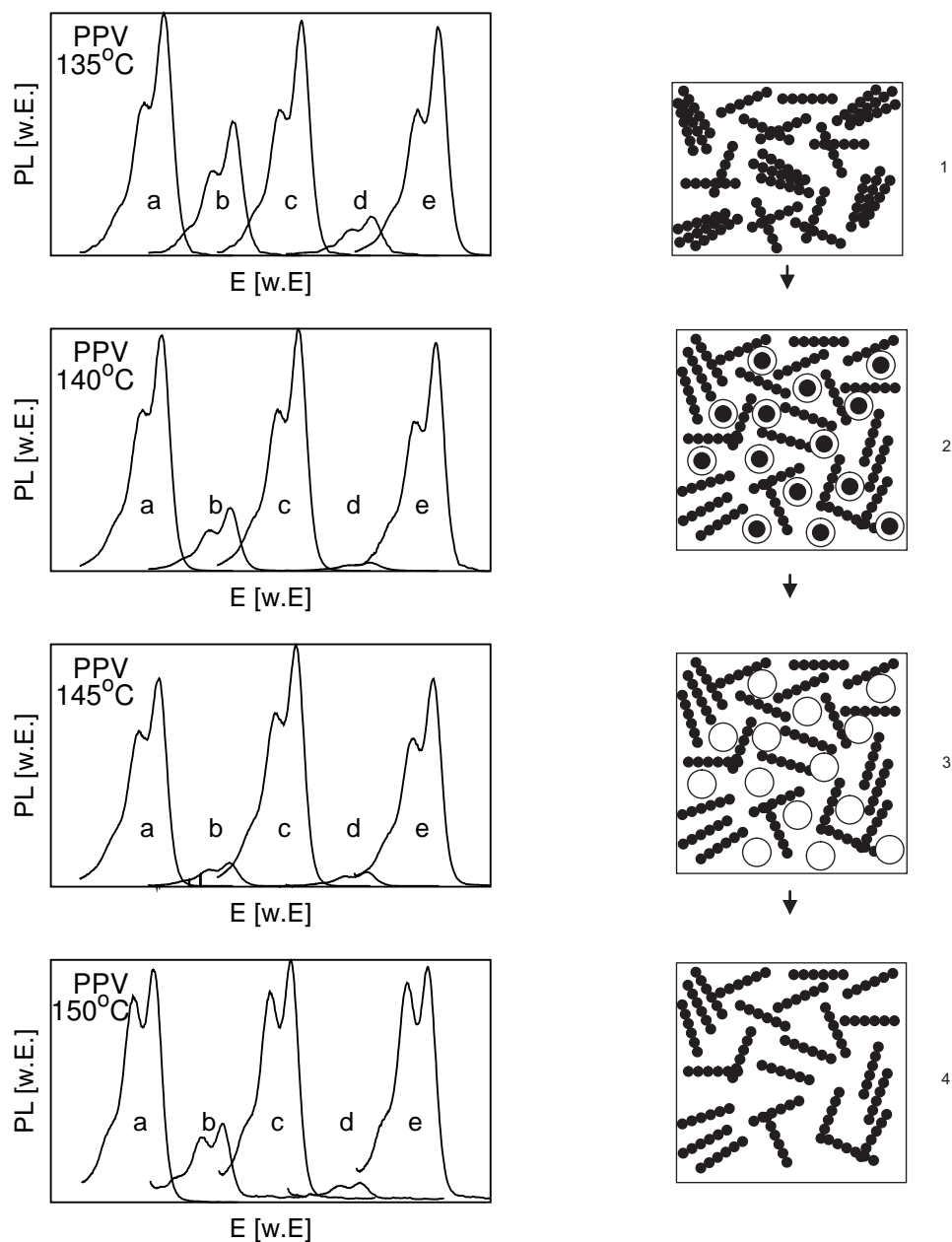


Abbildung 5.29: Links: Im Anschluß an jeden Temperschnitt, wurde ein PL-Spektrum aufgenommen. Das sind die mit a gekennzeichneten Spektren. Nach der Aufnahme der Spektren a erfolgte ein *kurzes* (1s) Eintauchen in die FeCl_3 -Acetonitril-Lösung und die Aufnahme der Spektren b. Nach dem Auswaschen des Dotiermittels mit reinem Lösungsmittel ergab sich das PL-Spektrum c, was praktisch identisch zu a war. Es folgte ein *langes* (2s) Eintauchen des Polymerfilms in die Dotierlösung. Das PL-Spektrum des so dotierten Filmes ist mit d gekennzeichnet. Schließlich wurde der PPV-Film im Lösungsmittel gewaschen und es ergab sich wieder das anfängliche PL-Spektrum e. Zur Übersicht sind a,b,c,d und e gegeneinander versetzt. Rechts: Qualitative Darstellung der Verteilung der Polymerchromophore beim Dotierexperiment (Filmquerschnitt/siehe Text). Große weiße Kreise stellen Lösungsmittel dar, kleine schwarzen Kreise Dotiermittel.

5.2 Elektrische Charakterisierung von PPV

In diesem Kapitel sollen die elektrischen Eigenschaften von PPV-Bauelementen auf einer *qualitativen* Ebene untersucht werden. Die charakterisierten Bauelemente waren ausschließlich in Anode/Polymerfilm/Kathode-Struktur aufgebaut und zeigten je nach Elektrodenmaterial Elektrolumineszenz, weshalb sie als PLED bezeichnet werden (Polymer Light Emitting Device). Als Anoden wurden ITO und FTO, als Kathoden Al und Au verwendet. In den vorhergehenden Kapiteln wurde über die optische Charakterisierung von PPV ein mikroskopisches Bild entwickelt, welches die intra- und intermolekulare Eigenschaften des Polymers beschreiben kann. Es wurde gezeigt wie die mikroskopischen Eigenschaften durch die Herstellungsbedingungen zu steuern sind, so daß sich die Möglichkeit ergab, Polymerbauelemente zu untersuchen, z.B. mit unterschiedlichen aber dennoch definierten Aggregationsgraden.

5.2.1 Gleichstromverhalten von PPV-PLEDs

In Abbildung 5.30 sind die IU-Kennlinien von drei PPV-PLEDs aufgetragen (Konversion des PPV bei 160°C für 2h). Alle Bauelemente besaßen Al-Kathoden, PLED (1) und (3) ITO-Anoden und PLED (2) eine FTO-Anode. Für (1) und (2) sind zusätzlich die Kennlinien der Elektrolumineszenz (EL) aufgetragen. Die gezeigten IU- und EL-Verläufe sind typisch für PLEDs. Generell beobachtet man in allen Kennlinien einen ersten Sättigungsbereich bei Spannungen unterhalb von 0.5V-1.5V. In diesem Spannungsbereich kompensiert das äußere Feld das im Inneren des Polymerfilms herrschende Feld. Der Betrag dieses *inneren Feldes* ist in erster Näherung durch die Differenz der Kontaktpotentiale an Anode und Kathode gegeben. Hierfür maßgebend ist die Austrittsarbeitendifferenz zwischen Anode und Kathode. Die Austrittsarbeiten der hier relevanten Elektrodenmaterialien sind z.B.: Al: 4.1eV, Au: 5.1eV, ITO: 4.3-4.8eV, FTO: 4.4eV. Aus den Meßkurven ermittelt man 0.5V-0.7V für die interne Spannung, wobei beachtet werden muß, daß die Vorbehandlung der Anoden und die Existenz eventueller Zwischenschichten einen deutlichen Einfluß auf die Austrittsarbeiten hat [Mei97a, And98, Scho98]. In diesem Spannungsbereich besitzen die Kennlinien im Normalfall sehr ähnliche Charakteristik unabhängig von der Polung (sie sind also nahezu symmetrisch um 0V), weshalb man davon ausgehen kann, daß eine Kapazitive Aufladung der Kontakt/Polymer-Grenzflächen stattfindet, ohne daß ein Strom durch die Polymerschicht fließt und somit auch keine EL zu beobachten ist.

In den IU-Kennlinien schließt sich oberhalb von 0.5V-1.5V ein Bereich an, in welchem der Strom um mehrere Größenordnungen ansteigen kann. In diesem Spannungsbereich ist anzunehmen, daß Injektion und Transport von Ladungsträgern stattfindet. Weiterhin kann man davon ausgehen, daß die injizierten Ladungsträger z.T. *Fallenzustände* auffüllen. Bezüglich der Natur dieser Fallenzustände soll weiter unten diskutiert werden. Sind die Fallenzustände gefüllt, dann flacht die Kennlinie bei etwa 1.5V-2.5V ab, der Strom steigt langsamer an. Da in diesem Spannungsbereich die EL beginnt, findet eine strahlende Rekombination von negativen und positiven Ladungsträgern statt, der elektrische Strom *muß* nun Bipolar sein. Aufgrund der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit positiver und negativer Ladungsträger $\mu \ll 1\text{cm}^2/\text{Vs}$ im PPV, sammeln sich die injizierten Ladungsträger im Inneren des Polymerfilms und die entstehenden Raumladungen verändern das wirkende elektrische Feld und schirmen zum Teil die Elektroden

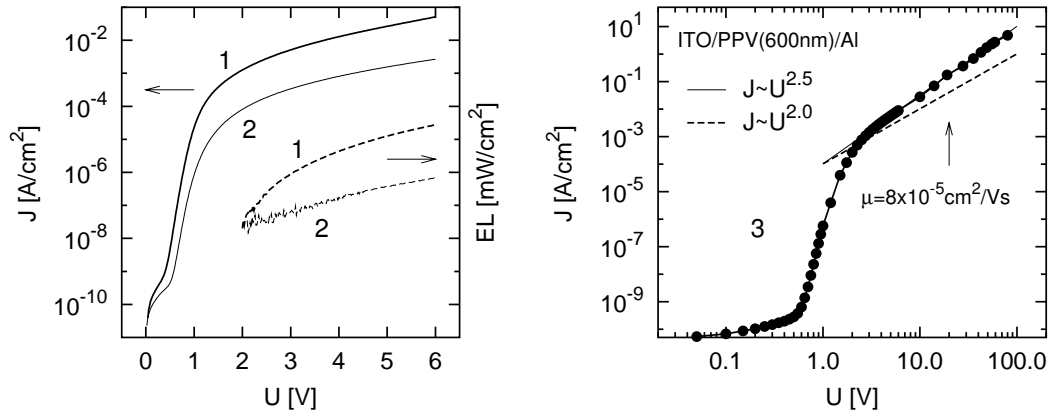


Abbildung 5.30: Links: Typische IU- und EL-Kennlinien von PLEDs aus PPV. (1): ITO/PPV(400nm)/Al; (2): FTO/PPV(400nm)/Al. Rechts: Kennlinie eines PLED in doppelt-logarithmischer Auftragung. (3): ITO/PPV(600nm)/Al. Bis 6V wurde die Spannung stufenweise erhöht und bei jedem Spannungsschritt nach einer Wartezeit von 1s der Strom gemessen. Oberhalb von 6V wurden die Stromwerte über kurzzeitige Spannungspulse (100 μ s) ermittelt. Für die Kennlinie gilt $J \sim U^{2.5}$. Die gestrichelte Kurve entspricht $J \sim U^2$, $\epsilon_r = 3$ und $\mu = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

ab. Solch ein *bipolarer raumladungsbegrenzter Ladungsträgertransport* (SCLC=Space-Charge-Limited-Current) ist sehr schwer zu beschreiben, weshalb die Beweglichkeit positiver und negativer Ladungen zweckmäßigerweise in *unipolaren* PLEDs untersucht wird. In PPV ist jedoch die Beweglichkeit von Elektronen (μ_e) um einige Größenordnungen geringer, als die von Löcher (μ_p), es gilt also $\mu_e \ll \mu_p$, so daß in erster Näherung unipolarer Transport angenommen werden kann. Sind keine Fallenzustände vorhanden bzw. sind diese alle aufgefüllt, dann folgt im unipolaren Fall die Stromdichte dem CHILDSchen Gesetz (auch MOTT-GURNEY-Gleichung genannt):

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_{eff} \frac{U^2}{d^3}. \quad (5.9)$$

ϵ_r ist die relative Dielektrizitätskonstante, U stellt die Spannung dar und d ist die Dicke des Polymerfilms. Die effektive Beweglichkeit μ_{eff} der Ladungsträger hängt von der Konzentration der Fallenzustände ab. Die CHILDSche Formel beschreibt ein sehr idealisiertes Bild, denn μ_{eff} hängt generell in bedeutendem Maße vom elektrischen Feld $F = U/d$ ab. Trotzdem können die Trends der Gleichung 5.9 in den Kennlinien erkannt werden. Es muß z.B. im Fall der aufgefüllten Fallenzustände einerseits $J \sim U^2$, ($d = \text{const.}$) und andererseits $J \sim d^3$, ($U = \text{const.}$) gelten, wobei ϵ_r und μ_{eff} als konstant vorausgesetzt werden. In Abbildung 5.30 ist die Kennlinie eines PLED in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Für die gemessene Kennlinie ergibt sich $J \sim U^{2.5}$, was von dem CHILDSchen Gesetz abweicht. Setzt man $\epsilon_r = 3$ und $\mu = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, dann ergibt sich nach der CHILDSchen Gleichung 5.9 die gestrichelte Kurve in Abbildung 5.30 (siehe auch [For99]). Die Abweichungen treten vornehmlich wegen der Abhängigkeit der Löcher-Mobilität vom elektrischen Feld auf. Im Rahmen des Hüpfftransports zwischen lokalisierten Zuständen gilt nach EMIN [Emi73] die Beziehung zwischen Beweglichkeit μ und elektrischem Feld F : $\log \mu \sim F$. Nun kann das äußere Feld F die Aktivierungsenergie

von eingefangenen Ladungsträger aus Fallenzuständen erniedrigen, womit sich die effektive Beweglichkeit erhöht. Die durch diesen POOLE-FRENKEL-Effekt beeinflusste Beweglichkeit wird beschrieben über $\log \mu \sim \sqrt{F}$. BLOM et al. hat unter der Annahme einer POOLE-FRENKEL-Abhängigkeit der Mobilität der Ladungsträger in da-PPV-PLEDs die IU-Kennlinien anpassen können [Blo96, Blo97]. Es wurde hierbei die Nullfeldbeweglichkeit von Elektronen und Löchern gleichgesetzt und diese betrug $\mu = 5 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vs}$ [Blo96, Blo97, Blo98]. BRÜTTING et al. konnten zeigen, daß es nicht möglich ist definitiv festzustellen welche der oben angegebenen Abhängigkeiten der Beweglichkeit vom elektrischen Feld in PPV vorherrscht [Bru98]. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß mit den Daten aus EL-Transienten von Karg et al. [Kar94] die Elektronenbeweglichkeit ca. $4 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2/\text{Vs}$ beträgt. BLOM et al. hat auch die Dickenabhängigkeit $J \sim d^3, (U = \text{const.})$ überprüft und es stellte sich heraus, daß sowohl für Löcher- wie auch für Elektronen der Ladungsträgertransport in da-PPV nicht injektionslimitiert ist und auch nicht dispersiv [Blo96].

5.2.2 Stromtransienten von PPV-PLEDs

LEBEDEV et al. und BRÜTTING et al. haben mittels *time of flight* (TOF) Experimenten die Feld- und Temperaturabhängigkeit der Löcher-Beweglichkeit in PPV-PLEDs gemessen, und einen Wert bei Raumtemperatur von $\mu \approx 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ermittelt. Von den selben Autoren wurde auch über die Technik der Stromtransienten erstmals für PPV die Beweglichkeit von Ladungsträgern untersucht und mit Ergebnissen von TOF-Experimenten direkt verglichen [Leb97, Bru98]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Auswertung von Stromtransienten zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ von PPV bevorzugt. Bei diesem Versuch wird ein Spannungspuls an das PLED angelegt und der Strom als Funktion der Zeit gemessen. Nach dem Einschalten des elektrischen Feldes werden Ladungsträger an einem Kontakt injiziert, die zum Zeitpunkt t_{tr} , der *Transitzeit*, am gegenüberliegenden Kontakt ankommen. Für $t < t_{tr}$ ist das elektrische Feld zwischen Gegenelektrode und Ladungsträgerfront konstant und entspricht dem Feld an der Gegenelektrode. Für Zeiten $t > t_{tr}$ stellt sich eine andere Feldverteilung ein, da nun an der Gegenelektrode Ladungsträger extrahiert werden. Der Strom, der für Zeiten $t \gg t_{tr}$ fließt, ist gegeben durch Gleichung 5.9. Bei $t = t_{tr}$ beobachtet man deshalb in der Regel eine Stufe in den Stromtransienten. Ist der Transport nicht dispersiv dann zeigen die Transienten eine mehr oder weniger scharfe Stufe bei t_{tr} . Beim dispersiven Transport verläuft die Ladungsträgerfront und die Stufe in den Transienten *verschmiert*. Die Transitzeit ist gegeben durch (siehe z.B. [Lam70])

$$t_{tr} = 0.786 \frac{d^2}{\mu V}, \quad (5.10)$$

womit eine einfache Beziehung zur Beweglichkeit besteht. Ist der injizierte Strom hoch genug, dann tritt der Fall der Ladungsbegrenzung ein und die Transitzeit $t_{tr}/0.786$ entspricht der Transitzeit bei TOF-Experimenten.

Der Vorteil des IT-Experiments gegenüber dem TOF-Versuch ist die Möglichkeit dünnere Filme zu untersuchen. Für TOF-Messungen werden eher dicke Filme benötigt, mit einigen μm . In den Arbeiten [Leb97, Bru98] wurden auch eher dicke Filme mit $\approx 1\text{-}2\mu\text{m}$ mittels Stromtransienten

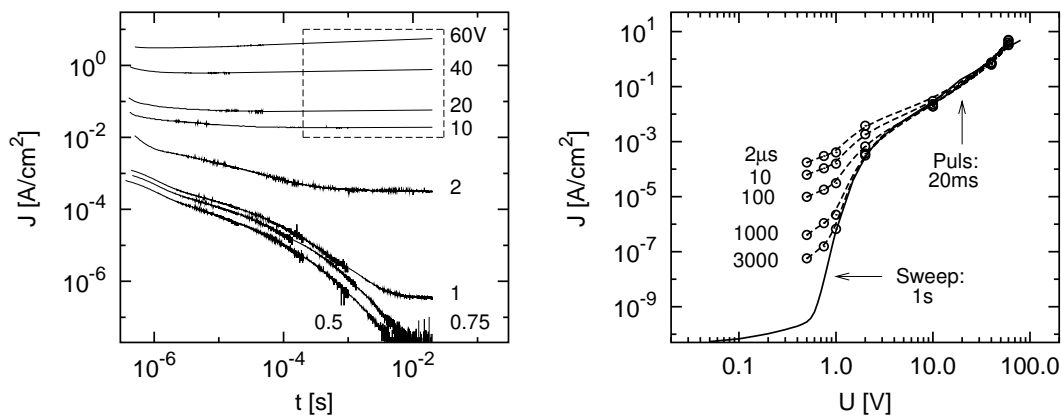


Abbildung 5.31: Links: Typische Strom-Transienten eines ITO/PPV(600nm)/Al PLED als Funktion der Pulsspannung. Bei hohen Spannungspulsen ($\geq 10\text{V}$) mußten die Transienten über einen kleineren Zeitbereich aufgenommen werden, da sonst die Bauelemente wegen Durchbruch beschädigt worden wären. Im gestrichelt eingerahmten Bereich wurden die Transienten nach größeren Zeiten extrapoliert, es sind also dort keine Meßwerte vorhanden. Rechts: Instantane IU-Kennlinien zu verschiedenen Transitzeiten (gestrichelt) im Vergleich zur teils stufenweise aufgenommenen Kennlinie der selben Probe (durchgezogene Linie). Die Ströme der Kennlinie bei Spannungen oberhalb 10V wurden aus den Transienten bei 20ms ermittelt bzw. abgeschätzt.

untersucht. Aus den spektroskopischen Untersuchungen in Kapitel 5.1 ist aber bekannt, daß die intermolekulare Struktur stark Dickenabhängig ist und es muß hier nochmal deutlich gemacht werden, daß gerade der Dickenbereich um $1\text{-}2\mu\text{m}$ kritisch bezüglich des Aggregationsgrades der Polymerketten ist (siehe Abschnitt 5.1.3).

Zur Ergänzung der bereits bekannten Ergebnisse für dicke Filme aus den Arbeiten von LEBEDEV et al. und BRÜTTING et al. wurden hier PLEDs untersucht, bei welchen die Dicke der PPV-Filme etwa 2-3 Mal dünner war (400-600nm). In Abbildung 5.31 sind die Stromtransienten zu angelegten Spannungspulsen unterschiedlichen Betrags und die instantanen IU-Kennlinien der PPV-PLED dargestellt, dessen IU-Kennlinie bereits in Abbildung 5.30 auf der rechten Seite gezeigt wurde. Für Spannungen unterhalb von 1V ($F < 0.17 \cdot 10^5 \text{V}/\text{cm}$) und oberhalb von 20V ($F > 3.33 \cdot 10^5 \text{V}/\text{cm}$) sind in den J -Transienten die t_{tr} nicht genau zu bestimmen. Im ersten Fall ist die Dispersivität im Transport so hoch, daß sich der Abfall des Stromes über mehrere Größenordnungen in der Zeit ausdehnt und keine deutlich erkennbare Stufe in der Transiente auftritt. Im zweiten Fall sind die Transitzeiten zu kurz und eventuelle Stufen in den Transienten können nicht aufgelöst werden. Qualitativ ist aber zu erkennen, daß die t_{tr} mit ansteigendem Feld immer kürzer werden. Bei hohen Spannungswerten mußte die Meßzeit reduziert werden, um die Bauelemente nicht zu beschädigen. Die entsprechenden Transienten wurden daher nach längeren Zeiten extrapoliert.

In Abbildung 5.31 sind auch die Stromwerte aus den Stromtransienten zu unterschiedlichen Zeiten über die Spannung aufgetragen und werden mit der Kennlinie des Bauelementes verglichen. Für Spannungen unterhalb von etwa 1V ändert sich die Steigung der Kennlinien von 1.5 ($2\mu\text{s}$) über 2 ($100\mu\text{s}$) nach 5 ($1000\mu\text{s}$). Damit wird deutlich, daß für kleine elektrische Felder bei kurzen Zeiten SCLC nicht vorherrscht, bei Zeiten im Bereich der Transitzeit SCLC-Bedingungen

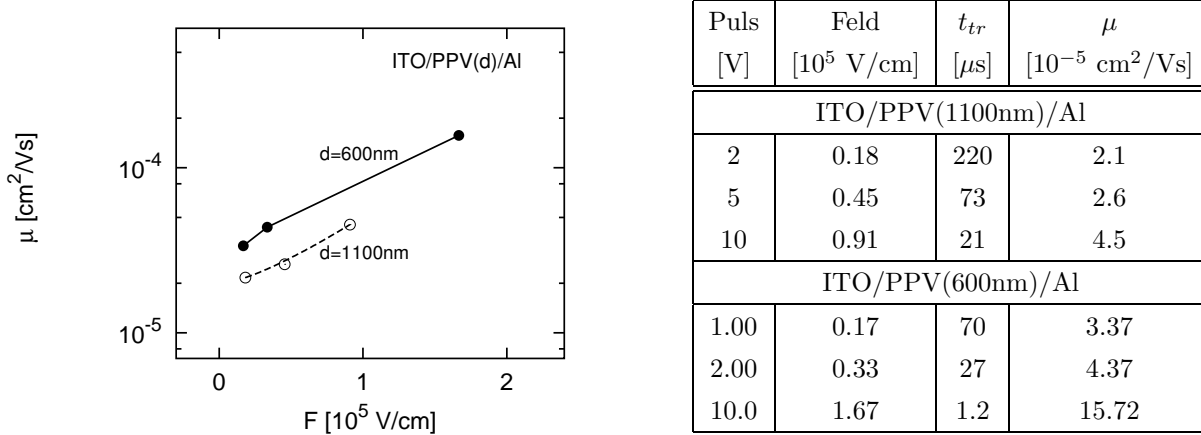


Abbildung 5.32: Links: Aus den Transitzeiten in den Stromtransienten ermittelte Ladungsträger-Beweglichkeiten als Funktion des angelegten elektrischen Feldes. Rechts: Die Daten in Tabellenform.

existieren, bei langen Zeiten Fallenzustände eine Rolle spielen. Für höhere elektrische Felder (Spannungen oberhalb von etwa 2V, also $F > 3 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$) verschwindet diese Dynamik und es herrschen SCLC-Bedingungen mit einer feldstärkeabhängigen Beweglichkeit.

Die aus den Stromtransienten ermittelten Transitzeiten und über Gleichung 5.10 berechneten Beweglichkeiten der dicken Polymerfilme von LEBEDEV et al. und BRÜTTING et al. und der in der vorliegenden Arbeit gemessenen dünneren Polymerfilme sind in der Abbildung 5.32 zusammengefaßt. Weiterhin ist die Beweglichkeit als Funktion des angelegten Feldes aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß die Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit in dicken und dünnen Filmen vergleichbar ist, wobei aber nicht eindeutig festzustellen ist, ob $\log \mu \sim F$ oder $\log \mu \sim \sqrt{F}$ gilt. Der Absolutwert der Beweglichkeit scheint für alle Feldbeträge in dünnen Filmen tendentiell höher zu liegen als in dicken Filmen (und ist vergleichbar zu den Werten aus der Auswertung der IU-Kennlinie in Abbildung 5.30). Das kann man durch die bessere Packung der Polymerketten in dünnen Filmen erklären und bestätigt die in [Leb97, Bru98] gemachte Vermutung, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit von der Dicke der Polymerschichten abhängt. Da der Fehler bei der Bestimmung der Transitzeiten etwa 20% beträgt, bedarf es allerdings weiterer Untersuchungen.

5.2.3 Wechselstromverhalten von PPV-PLEDs

Die generelle Struktur der Impedanzspektren von PPV-PLEDs bei Raumtemperatur (293K) und im Frequenzbereich von 1mHz bis 1MHz kann aus Abbildung 5.33 entnommen werden. Im allgemeinen besitzt ein solches Spektrum zwei deutlich zu erkennende Prozesse bei ca. 1-100mHz und ca. 1000Hz. Die Deutung dieser Relaxationen wird in der Literatur vielfältig diskutiert und soll hier nicht extensiv angesprochen werden. In der Regel wird eine Reihenschaltung von RC-Elementen zur Beschreibung angesetzt (siehe Abbildung 5.33). Jedes Element stellt ein Bereich des Polymerfilms mit charakteristischer Leitfähigkeit dar. Man stellt dann fest, daß der niederfrequenten Prozeß seinen Ursprung in der Polymer/Metallkontakt-Grenzfläche hat (f_s), während der höherfrequente Relaxationspeak einen Bulk-Prozeß darstellt [Ngu95, Ou03] (f_b). SCHERBEL

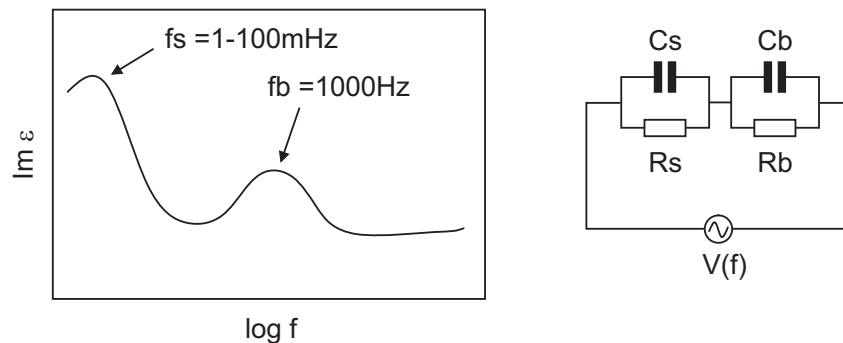


Abbildung 5.33: Typisches Spektrum des dielektrischen Verlustes ($\text{Im } \varepsilon$) einer PPV-Leuchtdiode, und Ersatzschaltung für das Bauelement bei Wechselspannungsbetrieb von einigen 100mV. Für Proben auf ITO-Substraten zeigen sich Prozesse bei Raumtemperatur bei $f_s = 1\text{-}100\text{mHz}$ und $f_b = 1000\text{Hz}$. s: Prozeß an der Kathodenseite; b: Prozeß im Bulk.

et al. z.B. haben über die dielektrische Spektroskopie den Grad an *Dotierung* und damit auch die Leitfähigkeit von PPV untersucht [Sche96, Sche98]. Als Dotiermittel in PPV-PLEDs wurde das durch die Reaktion des PPCE mit dem ITO-Substrat entstandene und in den Polymerfilm eindiffundierte Indium und InCl_3 betrachtet [Kar94, Sau95, Her97a, Her97b]. Aus den ergänzenden Arbeiten von MEIER et al., die sich mit der Kapazität und mit thermisch stimulierten Strömen an PPV-Bauelementen beschäftigen, kann entnommen werden, daß es im wesentlichen 2 Arten von Fallenzustände in PPV-Bauelementen gibt [Mei97a, Mei97b, Mei98]. Zunächst existieren in PLEDs, die auf ITO-Substraten hergestellt worden sind, *flache* Störstellen, deren Ursprung die Dotierung mit Indium sein könnte und weiterhin findet man *tiefe* Störstellen die vor allem durch eine Verunreinigung mit Sauerstoff entstehen.

In einer eigenen Arbeit wurde die Charakteristik des dielektrischen Verlustes von PLEDs mit ITO-Anoden und auf verschiedenen PPV-Derivaten basierend analysiert [For00]. Neben Polymeren, die über die Präkursor-Route hergestellt wurden, wurde auch ein lösliches, dialkoxy-substituiertes PPV-Derivat untersucht, so daß ein Vergleich zwischen einer Konversion auf ITO und einem Fehlen der selben möglich war. Alle PLEDs zeigten in den dielektrischen Spektren ein Bulk-Prozeß bei etwa 1000Hz. Das deutet auf eine Dotierung mit Indium sowohl in den Präkursor-Polymeren, wie auch in löslichen Derivaten hin und ist auch im Einklang mit der Studie von LI et al., die feststellen, daß das Indium von ITO-Substraten in Präkursor-PPV und einem löslichen dialkoxy-substituierten Derivat eindiffundiert [Li00]. Aus der eigenen Arbeit ergab sich allerdings für den Bulkprozeß im dielektrischen Verlust im löslichen Polymer und im ace-PPV eine deutlich geringere Intensität [For00]. Daraus schließt man, daß die Wechselwirkung dieser PPV-Derivate mit dem Indium aus dem ITO-Substrat vergleichsweise gering ist. Da bereits in Kapitel 5.1 festgestellt wurde, daß die Konversion von PPV auf ITO zu einer beschleunigten Aggregation führt und dieser Effekt für ace-PPV viel schwächer ausgeprägt ist, stellt sich die berechtigte Frage, ob die dielektrische Relaxation bei ca. 1000Hz in PPV-PLEDs

einen strukturellen (intermolekularen) Ursprung hat und die intermolekulare Geometrie durch Substanzen wie Indium oder Sauerstoff (oder andere Fremdstoffe) maßgebend beeinflusst wird. Es ist bekannt, daß *Additive* die Kristallisation bzw. Aggregation in Polymeren unterstützen und beschleunigen. Spezifisch für PPV sei auf die Arbeit von CHEN et al. verwiesen [Che90]. Dort wird mittels RÖNTGEN-Streuung untersucht, wie sich die Polymerketten in PPV bei *Dotierung* mit Na von einer Anordnung in Fischgrät-Struktur in eine hexagonale Anordnung umorientieren. Um der Frage nachzugehen, welche Rolle die Aggregation der Polymerketten in PPV für die dielektrischen Eigenschaften spielt, wurde dielektrische Spektroskopie an zwei PPV-PLEDs durchgeführt, die jeweils auf unterschiedlichen Anoden-Substraten hergestellt worden waren: eine Probe war in der Struktur FTO/PPV(400nm)/Al und die andere in der Struktur ITO/PPV(400nm)/Al aufgebaut (die PPV-Filme wurden nahe der Aggregationstemperatur bei 150°C konvertiert und getempert). In Abbildung 5.34 sind die Spektren des dielektrischen Verlustes dieser beiden PLEDs als Funktion der Proben temperatur dargestellt. Man erkennt deutlich, daß das Bauelement mit der ITO-Anode einen Prozeß bei etwa 1000Hz und Raumtemperatur aufweist, den das FTO-Bauelement nicht zeigt. Indium scheint in der Tat für diesen Prozeß verantwortlich zu sein. Wenn man aber die in der Abbildung 5.26 in Kapitel 5.1.3 dargestellten Ergebnisse über die zügigere Aggregation der Polymerketten bei Konversion auf ITO berücksichtigt, so liegt die Interpretation nahe, daß der Relaxationsprozeß bei hohen Frequenzen auch mit der intermolekularen Aggregation in Verbindung steht.

Der Prozeß müßte dann unabhängig vom Substrat sein und auch auf FTO-Substraten zu beobachten sein, wenn die Temperung nur ausreichend ist. Ein solcher Versuch wurde ebenfalls durchgeführt und das Ergebnis der Impedanzspektroskopie an FTO/PPV(400nm)/Au-Bauelementen, deren PPV-Schicht bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurde ist in Abbildung 5.35 dargestellt. Wie vermutet zeigt der dielektrische Verlust des aggregierten PPV-Films einen Relaxationsprozeß bei ca. 1000Hz. Es sei nochmal betont, daß in diesem Experiment Indium keine Rolle spielen kann. Als einziges *Dotiermittel* kommt noch Sauerstoff in Frage, welches wie oben schon bemerkt eher tiefe Störstellen erzeugt. Es ist zwar auch nicht 100%-ig auszuschließen, daß eine andere Verunreinigung in das Polymer eindringt, wenn es auf FTO-Substraten konvertiert wird, wobei jedoch die Ergebnisse zur substratabhängigen PLQE in PPV ausschließen, daß es sich dann um einen PL-Quencher handelt (siehe Kapitel 5.1.3). Nimmt man an, daß PPV kein leitfähiges Polymer im Sinne von z.B. PA ist, sondern einem System aus kleinen molekularen Einheiten näherkommt, so ist der Ladungstransport hauptsächlich durch ein Hüpfen der Ladungsträger von Polymerkette zu Polymerkette gegeben. Man kann sich dann vorstellen, daß der Polymerfilm aus Aggregationsdomänen besteht, die durch weniger oder kaum aggregierte Bereiche getrennt voneinander sind. Dieser würde dann ein Gemisch darstellen aus besser leitfähigen und nicht so gut leitfähigen Domänen.

In Abbildung 5.36 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der FTO/PPV(400nm)/Au-PLEDs aufgetragen. Auch hier sieht man wie signifikant die Aggregation der Polymerketten im PPV die elektrischen Eigenschaften beeinflussen kann. Stellt man sich wie weiter oben vor, daß mit zunehmender Temperatur die Größe der Aggregationsdomänen im Polymerfilm wächst so kann man den entsprechenden, beobachteten Übergang in den Kennlinien interpretieren als das Überwinden einer Perkolationsschwelle, möglicherweise der Übergang vom nicht adiabati-

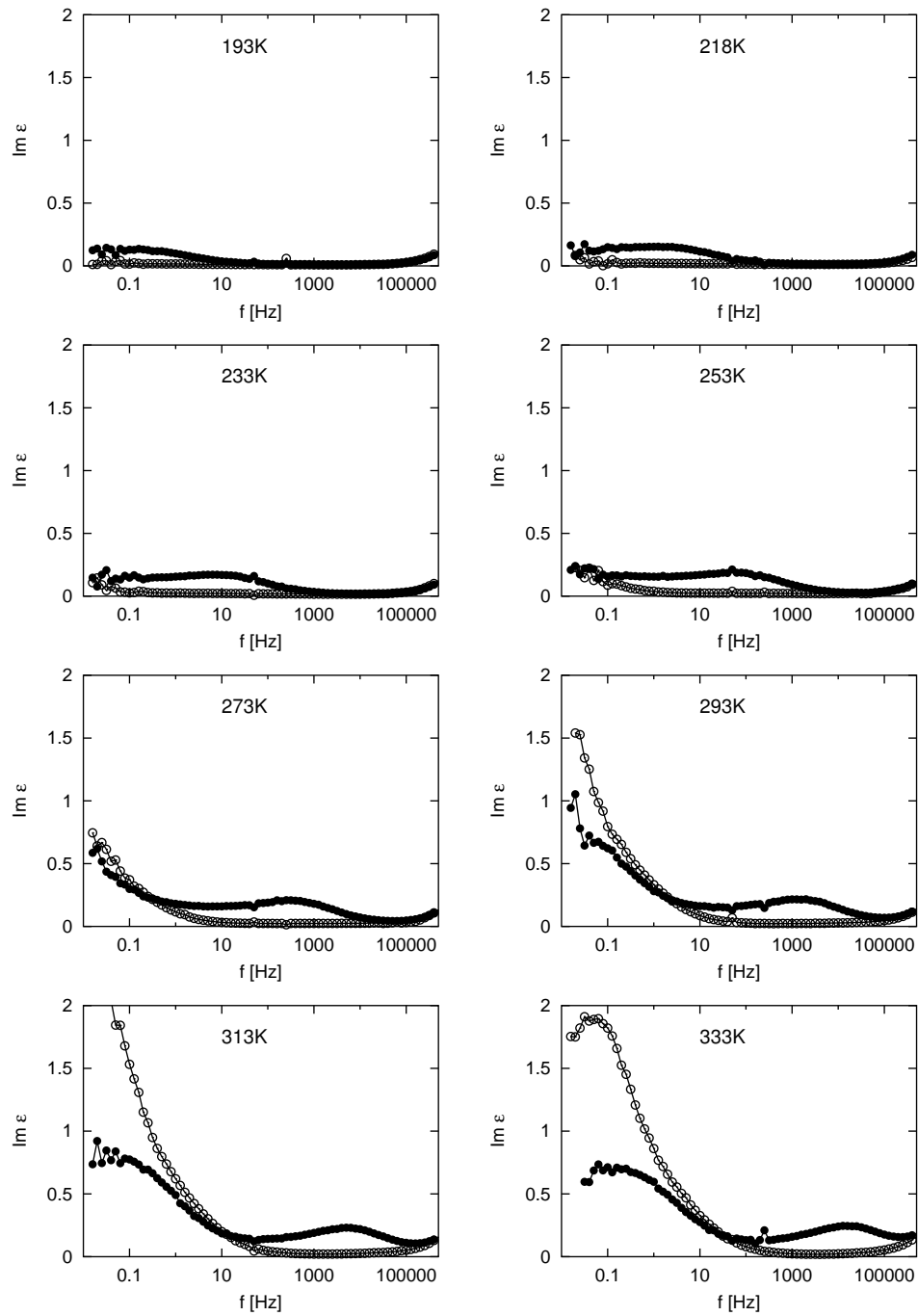


Abbildung 5.34: Spektren des dielektrischen Verlustes von zwei PLEDs die wie folgt aufgebaut waren: FTO/PPV(400nm)/Al (leere Kreise) und ITO/PPV(400nm)/Al (volle Kreise). Für die Probe auf dem ITO-Substrat zeigt sich ein Prozeß bei Raumtemperatur bei 1000Hz.

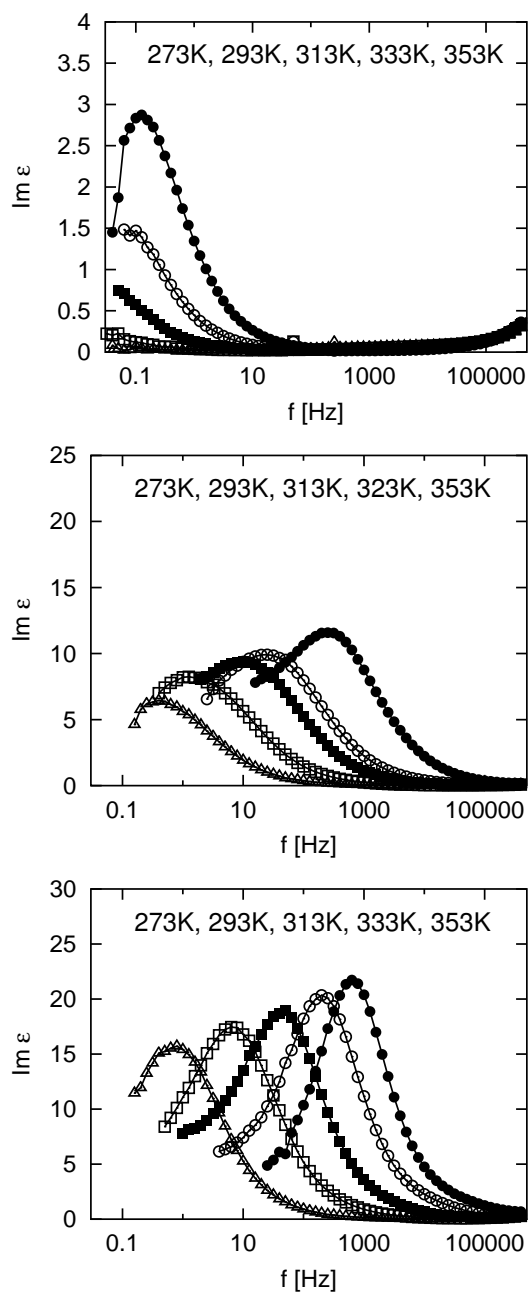


Abbildung 5.35: Dielektrischer Verlust von drei unterschiedlichen PLEDs mit FTO-Anoden und Au-Kathoden. Die Bauelemente bestehen aus zwei Polymerschichten, wobei jene auf dem FTO-Substrat bei oben: 140°C, Mitte: 160°C und unten: 180°C konvertiert wurde und die Polymerschicht am Au-Kontakt stets bei 140°C konvertiert wurde. Damit dürfte die Injektion am Au-Kontakt in allen Bauelementen gleichwertig sein. Die Meßkurven wurden bei den angegebenen Temperaturen aufgenommen. Die Relaxationspeaks verschieben sich nach größeren Frequenzen mit ansteigender Temperatur.

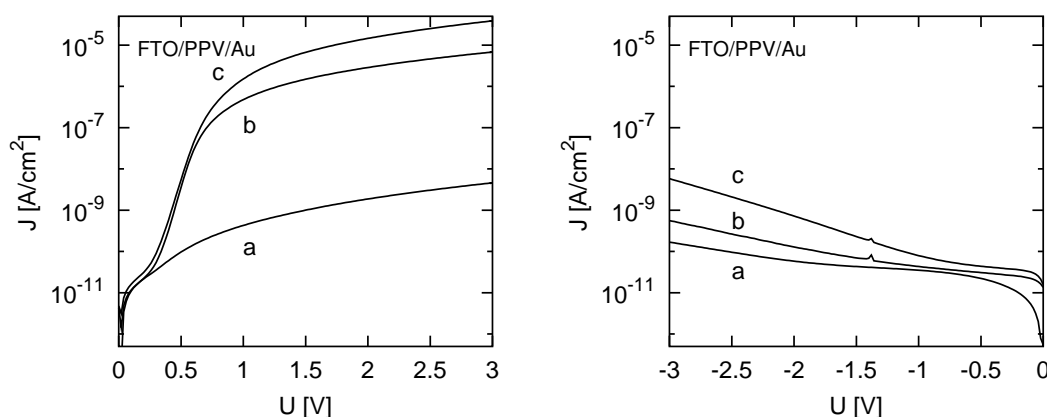


Abbildung 5.36: I-U-Kennlinien von drei unterschiedlichen PLEDs mit FTO-Anoden und Au-Kathoden. Die Bauelemente bestehen aus zwei Polymerschichten, wobei die auf dem FTO-Substrat bei a: 140°C, b: 160°C und c: 180°C konvertiert wurde und die Polymerschicht am Au-Kontakt stets bei 140°C konvertiert wurde. Damit dürfte die Injektion am Au-Kontakt in allen Bauelementen gleichwertig sein.

schen zum adiabatischen Transport. Im Rahmen der Arbeit von SCHEIN et al. [Sch90] denkt man sich dann, daß in PPV mit ansteigender Temperatur die Konzentration von Aggregationsdomänen anwächst und der effektive intermolekulare Abstand abnimmt, so daß der Ladungstransport zunehmend verbessert wird.

Ein wichtiger Aspekt der berücksichtigt werden muß, ist daß Ladungsträger in *weicher Materie* oft signifikant mit den Molekülschwingungen und der Verzerrung der molekularen Kerngerüsts wechselwirken. Solche Interaktionen werden momentan bezüglich konjugierter Moleküle und Polymere intensiv untersucht und könnten erklären warum z.B. die Bildung angeregter Singulett-Zustände aus injizierten Ladungsträgern in den konjugierten Polymeren weitaus wahrscheinlicher ist als in den konjugierten Molekülen. In einer aktuellen Arbeit von HONG et al. wird als möglicher Mechanismus für eine Interkombination von der Triplett- in die Singulett-Mannigfaltigkeit die unterschiedliche Rate der internen Konversion in den beiden Mannigfaltigkeiten vorgeschlagen [Hong01]. Angesetzt wird eine Torsion der Phenylenringe. Es stellt sich heraus, daß die Rate der internen Konversion in der Triplett-Mannigfaltigkeit so gering ist, daß eine Interkombination in die Singulett-Mannigfaltigkeit konkurrieren kann, in welcher dann die interne Konversion effektiver ist. Damit wird die Bildung von Singulett-Exzitonen bevorzugt unterstützt, welche strahlend rekombinieren können. Im Einklang hierzu wurde in der vorliegenden Arbeit die Torsion der Polymerketten bei Aggregation festgestellt und als möglicher Prozeß für Spin-Bahn-Kopplung Phenylen-Schwingungen angesetzt, welche genau genommen einer periodischen Torsion der Phenylenringe sehr nahe kommen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Aufklärung der intra- und intermolekularen Struktur des konjugierten Homopolymers Poly(*p*-Phenylen-Vinyl) (PPV). Dieses ist selbst unlöslich und wird über die thermische Konversion eines leicht zu verarbeitenden Präkursorpolymers hergestellt. Seit etwas mehr als einem Jahrzehnt werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von PPV extensiv untersucht und das Polymer vor allem in optoelektronischen und photovoltaischen Bauelementen eingesetzt. Dennoch ist bis heute die sich aus dem Präkursor ergebende intra- und intermolekulare Struktur von PPV weitestgehend unbekannt, so daß die photophysikalischen Eigenschaften des Polymers ungeklärt bleiben. Um die Funktionsweise von elektronischen Bauelementen aus organischer Materie zu verstehen, ist es allerdings von fundamentaler Bedeutung, die Geometrie der Moleküle und deren Anordnung im Material zu kennen. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie (IR, RM) und Ultraviolett/sichtbare- und Photolumineszenz-Spektroskopie (UV-VIS, PL) die intra- und intermolekulare Struktur von PPV aufzuklären. Neben dem Homopolymer wurden auch systematisch substituierte Copolymerderivate charakterisiert. Mit den Ergebnissen aus der Spektroskopie wurde auf einer qualitativen Ebene versucht, die elektrischen Eigenschaften von Polymerbauelementen zu verstehen.

Die photophysikalischen und elektrischen Eigenschaften von PPV werden üblicherweise im Rahmen des Modells einer Verteilung von π -konjugierten Segmenten der Länge l_d auf Polymerkettensegmenten der Länge l_s interpretiert [Mul99]. Im Gegensatz hierzu gibt es spektroskopische Untersuchungen, die zeigen, daß sich die Delokalisationslänge der π -Elektronen l_c in arylbasierten Oligomeren auf die aromatischen Einheiten beschränkt ($l_c < l_d$) [Hern94]. An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an und die Ergebnisse aus der Spektroskopie deuten darauf hin, daß die photophysikalischen und elektrischen Eigenschaften maßgeblich durch den intermolekularen Abstand gesteuert werden und nicht durch die intramolekulare Konjugation. Der Interkettenabstand kann durch äußere Einflüsse oder mittels Substituenten eingestellt werden, während die intramolekulare Konformation durch den Präkursor festgelegt wird und trans-cisoid ist. Damit ist PPV ein molekulares System, in welchem die π -Elektronen weitestgehend auf den Phenyl- und Vinyl-Einheiten lokalisiert bleiben und der Ladungstransport im wesentlichen von Kette zu Kette stattfindet und demnach abhängig vom intermolekularen Abstand ist.

Zunächst war es notwendig die Bedingungen zu finden, unter welchen PPV aus seinem Präkursor entstand, das heißt, chemische Prozesse von physikalischen Vorgängen zu trennen. Es ist bekannt, daß bei der Konversion erst Tetrahydrothiophen und schließlich Chlor von den Polymerketten abgespalten wird. Zur Aufklärung der chemischen Prozesse wurden daher zwei Präkursoren, jeweils auf Cl- und Br-Basis während des Konversionsprozesses in-situ mittels IR-Spektroskopie untersucht. Damit gelang es, die C–Cl- und C–Br-Streckschwingung bei 650cm^{-1} bzw. 590cm^{-1} zu identifizieren. Aus dem Verlauf der entsprechenden Intensitäten als Funktion der Temperatur ergab sich für PPV aus der Cl-basierten Route eine Konversionstemperatur von unter 110°C und für PPV aus der Br-basierten Route eine Konversionstemperatur von über 130°C . Alle weiteren Untersuchungen von PPV und seinen Derivaten wurden an Polymeren durchgeführt die aus Cl-basierten Präkursoren hergestellt wurden. Die thermische Behandlung fand in einem Temperaturbereich von $30\text{--}180^\circ\text{C}$, Zeiträumen von mehreren Stunden und im Vakuum (10^{-2}mbar) statt.

Für Temperaturen höher als 100°C wurden hypo- und hyperchrome Verschiebungen bestimmter Schwingungsmoden beobachtet, deren Ursprung der intramolekularen Konformation und der intermolekularen Geometrie zugeschrieben wird. Während die Temperatur erhöht wird rücken die Polymerketten näher zusammen, vorzugsweise in Fischgrätstruktur, und ein Mischen der Schwingungszustände findet statt. Dieser Prozeß ist abhängig vom intermolekularen Abstand und von der Symmetrie der wechselwirkenden Schwingungsmoden und wurde für verschiedene Paare von Schwingungen in der Ebene der Moleküle und senkrecht zu dieser im Bereich $500\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ beobachtet. Unter der Annahme, daß im Stadium maximaler Aggregation der intermolekulare Abstand 5\AA beträgt, wurden aus dem Verlauf der Schwingungsintensitäten die intermolekularen Abstände für geringere Aggregationsgrade als Funktion der Temperatur bestimmt. Mit dieser neuen Sichtweise kann man die Konversion zu PPV für Temperaturen höher als 100°C mit einem Temperprozeß gleichsetzen. Zur Abspaltung der lösungsvermittelnden Gruppen des Präkursors werden im Gegensatz dazu bis heute Konversionstemperaturen von bis zu 300°C angewandt. Die so genannte Kristallinitätsbande (oder Aggregationsbande) wird in PPV nach 1-2h bei etwa 150°C aktiviert, was einem Interkettenabstand von ca. 9\AA entspricht, so daß im Rahmen des hier angesetzten Modells dieser Abstand als jener einsetzender Aggregation festgelegt wird.

Es kann ausgeschlossen werden, daß die gemessenen Intensitätsänderungen mit einer eventuellen Erhöhung der effektiven Konjugationslänge in Verbindung stehen. Da während des gesamten Konversionsprozesses keine Abnahme der Intensität charakteristischer Schwingungsmoden in der Ebene der Moleküle beobachtet wurden, muß gefolgert werden, daß die π -Elektronenwolken auf den Phenyl- und Vinyl-Einheiten des PPV eher unflexibel sind. Würde sich die Flexibilität der π -Elektronenwolken ändern, dann würde dies auch die effektive Ladung tun, die bei einer Schwingung des Molekülgerüsts verschoben wird. Damit würde sich auch der Betrag des Dipolmomentes und letztendlich die Intensität der Schwingungsmode ändern. Insbesondere wird die Intensität von C–H-Schwingungen in der Ebene des Moleküls mit einer Erhöhung der Konjugationslänge verringert, während die Intensität von C–H-Schwingungen senkrecht zur Molekülebene durch eine Erhöhung der Konjugation unbeeinflusst bleibt. Mittels IR Spektroskopie gelang es somit in der vorliegenden Arbeit eine π -Elektronen Lokalisation in PPV

nachzuweisen. Dies ist auch im Einklang mit den Befunden aus der RM-Spektroskopie. Keine bedeutenden batho- oder hypsochromen Verschiebungen der RM-Linien während der Konversion zu PPV konnten beobachtet werden, so daß dieses konjugierte Polymer ein molekulares System darstellt, in welchem sich die Ausdehnung der π -Elektronen auf kleine Bereiche, das heißt auf die Phenylen- und Vinylen-Einheiten, beschränkt.

Wie in den temperaturabhängigen IR-Spektren wurden auch in den temperaturabhängigen RM-Spektren von PPV hyper- und hypochrome Verschiebungen bestimmter Schwingungsbanden als Funktion ansteigender Temperatur beobachtet. Die über erstere Methode ermittelten temperaturabhängigen Abstandswerte wurden dem Intensitätsverhältnis der über letztere Methode gemessenen Schwingungsmoden bei 1545cm^{-1} und 1626cm^{-1} zugeordnet, wobei dieses Verhältnis in der Regel als Kontrollparameter für den Grad der Konjugation verwendet wird. Mit den sich ergebenden Werten war es dann möglich mit der Hilfe der RM-Spektroskopie, PPV und drei weitere an der Ethylen-Einheit mit unterschiedlich großen chemischen Gruppen substituierten Copolymerderivate miteinander zu vergleichen. Während für PPV der endgültige intermolekulare Abstand bei maximalem Aggregationsgrad ca. 5\AA beträgt, ist dieser für das CH_3COO -substituierte Derivat etwa 10\AA , für das $\text{CH}_2=\text{CHCOO}$ -substituierte Derivat ca. 12\AA und für das $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ -substituierte Derivat bis zu 20\AA . Mit zunehmender Größe der Substituenten an der Ethylen-Einheit steigt also erwartungsgemäß der intermolekulare Abstand. Es ist zu unterstreichen, daß in den RM-Spektren aller untersuchten Polymere keine signifikanten batho- oder hypsochromen Verschiebungen als Funktion der Temperatur beobachtet wurden und daß die RM-Linien bei allen Polymeren bei nahezu den selben Wellenzahlen zu finden waren. Damit hat die Substitution an der Ethylen-Einheit, also das Einbringen von sp^3 -hybridisierten Segmenten in die Polymerketten, keinen bedeutenden Einfluß auf die Konjugation.

Ergänzend zu den Ergebnissen über die intermolekulare Geometrie, wurde mittels der Schwingungsspektroskopie und unter Berücksichtigung der Molekülsymmetrie weiterhin festgestellt, daß die intramolekulare Konformation von PPV (und seiner Derivate) trans-cisoid sein muß. Die experimentell beobachteten Schwingungszustände deuten auf eine spiegelsymmetrische Anordnung der Vinylen-Einheiten an den Phenylen-Einheiten, also auf eine C_{2v} -Symmetrie. In trans-transoider Struktur wären die Vinylen-Einheiten punktsymmetrisch um die Phenylen-Einheit angeordnet (Symmetriegruppe C_{2h}). Daraus ergibt sich, daß die intramolekulare Wiederholungseinheit von PPV doppelt so groß ist im Vergleich zu einer trans-transoider Konformation. Daher können die Polymerketten von PPV als zick-zack-Anordnung von pseudo-trans-Stilben-Chromophoren interpretiert werden, mit anderen Worten als Aneinanderreihung kleiner konjugierter Einheiten. Diese Betrachtungsweise konnte mittels der UV-VIS- und PL-Spektroskopie weiter bekräftigt werden.

Die Analyse der in situ UV-VIS-Spektren von PPV als Funktion der Temperatur offenbarte zwei Sätze unterschiedlicher isosbestischer Punkte. Zunächst wurde ein isosbestischer Punkt beobachtet, der bis zu einer Temperatur von ca. 70°C verschwand. In diesem Temperaturbereich findet die thermische Abspaltung der lösungsvermittelnden Gruppen des Präpolymers statt und PPV entsteht. Diese Temperatur ist deutlich niedriger als jene, welche bei der Schwingungsspektroskopie ermittelt wurde (100°C). Das kann dadurch erklärt werden, daß in den dünnen Filmen für die UV-VIS-Spektroskopie ($50\text{--}70\text{nm}$) die leichtflüchtigen Abspaltpro-

dukte durch weniger Material hindurch diffundieren müssen, als in den dicken Filmen für die Schwingungsspektroskopie ($7\text{-}10\mu\text{m}$). Während für Temperaturen $70^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$ keine temperaturabhängigen Veränderungen in den UV-VIS-Spektren von PPV statt fanden, zeigten sich für höhere Temperaturen insgesamt drei neue isosbestische Punkte, die dem Prozeß der intermolekularen Aggregation zugeordnet werden. Weiterhin konnte keine bathochrome Verschiebung der energetisch niedrigsten Absorptionsbande bei 2.6eV und damit auch keine Veränderung in der Delokalisationslänge der π -Elektronen beobachtet werden. Damit wird auch über die UV-VIS-Spektroskopie ein schwach ausgeprägter intramolekularer Elektronentransfer und eine bedeutende Elektronenkorrelation bestätigt.

Im Einklang mit den Ergebnissen aus der Schwingungsspektroskopie wird PPV als zick-zack-Anordnung von pseudo-trans-Stilben-Untereinheiten behandelt, so daß die Wiederholungseinheit auf der Polymerkette durch zwei zueinander geneigten Stilben-Chromophoren dargestellt wird. Von einem solchen Dimer erwartet man eine DAVYDOV-Kopplung, die sich im Absorptionsspektrum zeigen muß. Es konnte gezeigt werden, daß die breite UV-VIS-Absorptionsbande von PPV zwischen 2.6eV und 4.3eV in einer DAVYDOV-Kopplung der Übergangsdipolmomente benachbarter Stilben-Einheiten im intramolekularen Dimer ihren Ursprung hat und aus zwei zueinander senkrecht stehenden elektronischen Übergängen besteht. Insbesondere ist der Übergang bei 2.6eV entlang der Polymerkette polarisiert. Der energetische Abstand zwischen den beiden Zuständen, das heißt die Exzitonen-Kopplungsenergie beträgt 0.6eV . Im Rahmen dieser Betrachtung überwiegt also die Anregungsdelokalisation über der Elektronendelokalisation.

Aus den UV-VIS-Spektren von PPV konnten neben den Ergebnissen zur intramolekularen Geometrie weitere Daten zur intermolekularen Struktur gewonnen werden. Mit ansteigender Temperatur konnte eine deutliche hyperchrome Verschiebung der Absorptionsbande bei 2.6eV beobachtet werden, die mit einer hypochromen Verschiebung der energetisch höher gelegenen Absorptionsbande bei 6.3eV korrelierte. Dieser Intensitätsaustausch wird durch die Aggregation der Polymerketten ermöglicht. Da beide Zustände (2.6eV , 6.3eV) die selbe Symmetrie besitzen, also entlang der Polymerketten polarisiert sind, vermischen sich diese um so stärker, je geringer der intermolekulare Abstand ist und es findet eine Reorganisation der Übergangswahrscheinlichkeiten statt. Aus den ermittelten Intensitäten als Funktion der Temperatur gelang es unter der Annahme eines endgültigen Interkettenabstandes von 5\AA die intermolekularen Abstände für geringere Aggregationsgrade zu bestimmen. Eine merkliche Aggregation (Abstand 9\AA) in dünnen Filmen von PPV setzt demnach, im Einklang zu den restlichen Ergebnissen, bei einer Temperatur von $100\text{-}120^\circ\text{C}$ ein. Damit ist neben den chemischen Prozessen auch der Aggregationsprozeß in PPV dickenabhängig.

In den UV-VIS-Spektren zeigt sich eine dritte Absorptionsbande bei $4.5\text{-}5.5\text{eV}$, welche offenbar stark durch den Aggregationsprozeß beeinflusst wird. Berücksichtigt man, daß dieser Übergang senkrecht zur Polymerkette polarisiert ist, so kann die beobachtete bathochrome Verschiebung mit zunehmender Temperatur mit einer Verdrillung der Polymerketten in Relation gebracht werden. Es ist bemerkenswert, daß die PPV-Ketten mit zunehmender Temperatur helical werden und nicht planarisieren. Die Verdrillung hat direkt mit der Aggregatbildung zu tun. Daher wird die in den IR-Spektren beobachtete Kristallinitäts-/Aggregationsbande bei 784cm^{-1} ebenfalls mit der Helixbildung in Verbindung gebracht.

Der Vergleich von PPV mit den oben genannten Copolymerderivaten mittels UV-Vis-Spektroskopie ergab, daß die Delokalisationslänge der π -Elektronen für alle untersuchten Polymere die selbe sein muß, da alle Materialien elektronische Zustände bei den gleichen Energien aufwiesen. Nur die Intensitäten der Übergänge waren unterschiedlich, was im Rahmen des in der vorliegenden Arbeit angewandten Modells rationalisiert werden konnte. Damit wirken die Substituenten der Derivate als intermolekulare Abstandhalter und nicht als Unterbrecher der intramolekularen Konjugationslänge. Es muß unterstrichen werden, daß der Substitutionsgrad offenbar keinen Einfluß auf die energetische Lage der Absorptionsbanden in den UV-Vis-Spektren hat. Das ist im Einklang mit einer Lokalisation der π -Elektronen auf kleinen konjugierten Untereinheiten von PPV.

Auch mittels PL-Spektroskopie wurde der Einfluß der Aggregation auf die elektronischen Zustände von PPV untersucht. Die PL-Spektren zeigten eine bathochrome Verschiebung, die zwischen 100°C und 120°C begann und bei ca. 160°C abgeschlossen war. Dieser, üblicherweise der erhöhten Konjugation zugeordnete Effekt, wird in der vorliegenden Arbeit als natürliche Konsequenz der intermolekularen Aggregation interpretiert. Genau genommen handelt es sich um eine anomale STOKES-Verschiebung, also um einen Lösungsmittelleffekt. Die beobachteten Intensitätsänderungen in den PL-Spektren von PPV werden durch eine Verschiebung in der Schwingungskordinate erklärt, insbesondere wird die Helixbildung der Polymerketten verantwortlich für diesen Prozeß gemacht. Weiterhin wurde mittels PL-Anregungsspektroskopie (PLA) und über die Bestimmung der PL-Quantenausbeute (PLQE) festgestellt, daß sich mit zunehmender Aggregation ein Rekombinationskanal von der Singulett- in die Triplett-Mannigfaltigkeit bei etwa 3eV ausbildet. Die Interkombination, die bei dieser Energie stattfindet, ist das Thema aktueller Diskussionen und gegenwärtig nicht eindeutig geklärt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird vorgeschlagen, daß die C–H-Schwingungen senkrecht zur Ebene der Phenyl- und Vinyl-Einheiten auf den verdrehten PPV-Ketten einen nicht unbedeutenden Beitrag für die Interkombination bei 3eV leisten. Bei diesen Schwingungen findet eine periodische Rehybridisierung der Elektronenorbitale statt und damit eine schwache Spin-Bahn-Kopplung, wobei die Verdrehung der Polymerketten den Effekt verstärken. Man kann nicht ausschließen, daß andere Mechanismen eine Rolle spielen, um das herauszufinden, ist die Durchführung weiterer systematischer Experimente von fundamentaler Notwendigkeit.

Zusätzlich zu den vergleichenden Experimenten zwischen den unterschiedlichen PPV-Polymeren, bei denen der intermolekulare Abstand über die Größe der Substituenten eingestellt wurde, gelang es den Aggregationsprozeß des Homopolymers über eine Variation der Schichtdicke zu beeinflussen. Zu diesem Zweck wurden Filme mit einer Dicke von 10 μm mit Filmen vergleichbarer Dicke, welche jedoch aus 12 dünnen Filmen bestanden IR- und RM-spektroskopisch untersucht. Die Temperung fand bei 150°C und für 2h statt. Dabei wurde beobachtet, daß die Kristallinitäts-/Aggregationsbande bei 784 cm^{-1} in Mehrschichtfilmen stärker ausgeprägt war. Damit konnte mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, daß der Aggregationsprozeß in dünnen Filmen von PPV in der Tat rascher als in dicken Filmen verläuft. Um dieses Ergebnis weiter zu untermauern, wurden zwei Schlüsselexperimente durchgeführt. Im ersten Experiment wurden unterschiedlich dicke Filme zwischen 10 μm und 100nm mittels RM-Spektroskopie untersucht. Diese wurden bei 140°C konvertiert, also vor dem Einsetzen einer merklichen Aggregation. Über

das Verhältnis der Intensitäten der Schwingungsbanden 1545cm^{-1} und 1626cm^{-1} wurde der intermolekulare Abstand ermittelt und mit der Filmdicke korreliert. Obwohl die Temperaturbehandlung für alle Filme identisch war, zeigte sich bei den Filmen einer Dicke kleiner als $1\mu\text{m}$ eine fortgeschrittene Aggregation (Interkettenabstand ca. 5\AA), während Filme dicker als $3\mu\text{m}$ keine solche aufwiesen. Dieser Effekt kann wie folgt erklärt werden. In Filmen, die dicker sind als die Länge der Polymerketten liegen dieselben wahllos in allen Dimensionen orientiert. Sobald die Filmdicke in den Bereich der Kettenlänge kommt, werden die Moleküle in einer Dimension eingeschränkt und gezwungen sich zu legen, womit eine Aggregation beschleunigt wird. Aus dem Übergang des Verlaufs zwischen $1\mu\text{m}$ und $3\mu\text{m}$ konnte aus diesem Grund gefolgert werden, daß die Moleküllänge der Polymerketten von PPV in der selben Größenordnung liegt, in sehr guter Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Molekulargewicht von $10^5\text{-}10^6\text{g/mol}$. Im zweiten Experiment wurden Filme mit Dicken zwischen 20nm und 0.5nm , die alle bei 160°C konvertiert wurden, also nach dem Einsetzen des Aggregationsprozesses, mittels UV-VIS-Spektroskopie untersucht. Während Filme dicker als 10nm die typische UV-VIS-Charakteristik vollkonvertierter, also aggregierter Polymerfilme besitzen, weisen Filme dünner als 10nm einen abnehmenden Grad an Aggregation auf. Es wird daher geschlossen, daß in sehr dünnen Filmen die Anzahl an aggregierbaren Chromophoren pro Volumeneinheit zu gering ist um Aggregate zu bilden, was bedeutet, daß der Abstand zwischen den Polymerketten zu groß ist. Zusammenfassend, deuten die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten spektroskopischen Experimente darauf hin, daß in PPV und den untersuchten Derivaten die Polymerketten aus einer Aneinanderreihung kleiner konjugierter Untereinheiten in der Größe von trans-Stilben bestehen. Die photophysikalischen Eigenschaften werden maßgeblich durch den intermolekularen Abstand beeinflusst und dieser kann über eine gezielte Substitution, über die Temperung und über die Filmdicke eingestellt werden.

Der größte Anwendungsbereich von PPV und seinen Derivaten sind elektrolumineszente und photovoltaische Bauelemente. Daher ist es notwendig, das Polymer, z.B. in Form eines dünnen Filmes, mit leitfähigen Kontakten zu versehen. Üblicherweise wird der Präkursor von PPV auf ein ITO-Substrat über Spin-Coating oder Rakeltechnik aufgebracht und konvertiert (ITO=Indium-Zinn-Oxid). In vorhergegangenen Arbeiten wurde bereits festgestellt, daß im ersten Stadium des Konversionsprozesses eine chemische Reaktion des Cl mit dem Indium des Substrates stattfindet bei der Indiumtrichlorid entsteht und das innere des Polymerfilms mit Indium dotiert wird. In der vorliegenden Arbeit wurde PPV auf ITO-, FTO- und Glas-Substraten konvertiert (FTO=Fluor dotiertes Zinn-Oxid). Mittels Schwingungsspektroskopie wurde dann herausgefunden, daß bei der Konversion des Polymers auf ersterem Substrat der Aggregationsprozeß beschleunigt stattfindet und die PLQE drastisch abnimmt. Im Gegensatz dazu verhalten sich die auf Glas und sogar auf FTO konvertierten PPV-Filme identisch zu freitragenden Filmen.

In einem separaten Experiment wurde über die UV-VIS- und PL-Spektroskopie die Dotierung von PPV mit Eisen-Ionen einer Eisentrichlorid/Acetonitril Lösung untersucht. Nach dem Dotieren des PPV-Filmes erniedrigte sich die PLQE in erheblichen Maße und die UV-VIS-Spektren deuteten auf einen verringerten Aggregationsgrad hin, das heißt auf einen erhöhten intermolekularen Abstand. Nach dem Waschen der Probe in reinem Acetonitril wurden die PL-quencheden Eisen-Ionen im Lösungsmittel gelöst und dem Polymermaterial entzogen, so daß die PLQE

wieder deutlich anstieg. Dieser Prozeß war reversibel und beliebig oft wiederholbar, ohne daß eine Degradation des Polymers beobachtet wurde. Ein zum Start des Experiments vergleichbarer Aggregationsgrad konnte nach dem Experiment jedoch nicht vollständig wiederhergestellt werden. Es wird angenommen, daß nach der Behandlung mit Eisentrichlorid/Acetonitril ein hochporöses Polymer zurückbleibt, das nicht mehr aggregieren kann. Diese Porosität wird durch das Lösungsmittel hervorgerufen, welches mit den Eisen-Ionen in das Polymer eindringt. Es muß an dieser Stelle deutlich betont werden, daß PPV unlöslich ist und daß das Lösungsmittel nur mit der Hilfe der darin enthaltenen Ionen in das Polymer eindringen kann.

Mit den aus der Spektroskopie erhaltenen Ergebnissen wurde schließlich auf einer qualitativen Ebene versucht, das Verhalten optoelektronischer Bauelemente zu erklären. Dazu wurden Strom-Spannungs-Kennlinien (IU) und dielektrische Spektren (ZF) von PPV-Leuchtdioden aufgenommen. Es hat sich gezeigt, daß die IU-Meßkurven von Leuchtdioden auf ITO- und FTO-Basis sehr ähnliches Verhalten besitzen, so lange die entsprechenden Polymerfilme einen vergleichbaren Grad an Aggregation besitzen. Bei identischen Herstellungsbedingungen dagegen sind die elektrischen Eigenschaften der Bauelemente nicht mehr zu vergleichen, da ITO und FTO einen unterschiedlichen Einfluß auf den Aggregationsprozeß haben. Der Vergleich von PPV-Leuchtdioden auf FTO-Basis, deren PPV-Schicht bei unterschiedlichen Temperaturen (140°C, 160°C, 180°C) getempert wurde hat gezeigt, daß ein bedeutender Ladungsträgertransport erst nach dem Einsetzen der Aggregation stattfindet. Damit erscheint der intermolekulare Transport von Ladungsträgern von Kette zu Kette von größerer Bedeutung zu sein als der entlang der Polymerketten, was im Einklang ist mit kurzen konjugierten Einheiten auf den selben. Ebenso zeigen auch die ZF-Spektren der selben Bauelemente, daß offenbar der Grad der Aggregation eine entscheidende Rolle für die dielektrischen Eigenschaften spielt. Es konnte beobachtet werden wie sich der dielektrische Verlustpeak mit zunehmender Tempertemperatur zu höheren Frequenzen verschob. Bei maximaler Aggregation (180°C) ist dieser bei ca. 1000Hz zu finden. PPV-Leuchtdioden auf ITO-Basis zeigen bei dieser Frequenz ebenfalls einen Verlustpeak, allerdings schon bei Herstellungsbedingungen um die 150°C. Das ist verständlich wenn man die Ergebnisse aus der Spektroskopie berücksichtigt, nämlich, daß die Aggregation der Molekülketten in PPV auf ITO-Substraten bei niedrigeren Temperaturen ihr Maximum erreicht. Der Verlustpeak bei 1000Hz wird üblicherweise leitfähigen PPV-Schichten zugeschrieben.

Das abschließende Ergebnis der vorliegenden Arbeit lautet somit: PPV ist ein Polymer auf dessen Molekülketten kleine chromophore Untereinheiten der Größe von trans-Stilben aneinandergereiht sind. Die Konformation der Polymerketten ist trans-cisoid, so daß die Chromophoren in zick-zack-Geometrie entlang der selben angeordnet sind. Der intermolekulare Abstand der in Fischgrät-Struktur angeordneten Polymerketten kann über die Temperatur, über eine gezielte Substitution, über Dotierung und über die Filmdicke eingestellt werden. Der Transport von Ladungen ist vorwiegend von Kette zu Kette, so daß dieser mit abnehmendem intermolekularen Abstand zunimmt.

Anhang A

Gruppentheoretische Analyse von PPV

A.1 Die Molekülsymmetrie von PPV

Eine genaue Betrachtung der spektroskopischen Ergebnisse für PPV und ein Vergleich mit verwandten Substanzen führt zu der Erkenntnis, daß in diesem Polymer die Ausdehnung molekularer Schwingungen und elektronischer Anregungen nicht sehr weit ausgedehnt sind. So läßt sich PPV betrachten als eine *trans-cisoid*e Kette alternierender Phenylen- (*P*) und Vinyleneinheiten (*V*). Dabei besitzt *P* die Symmetrie C_{2v} und *V* die Symmetrie C_{2h} . Die Schwingungen sind in der Tat begrenzt auf die einzelnen Einheiten. Die elektronischen Anregungen können sich über einen größeren Bereich ausdehnen, etwa in der Größe einer *trans*-Stilben-Einheit (TSB). Damit hat die größte chromophore Untereinheit auf der Polymerkette die Symmetrie D_{2h} .

Die Charaktertafeln der Symmetriegruppen C_{2v} , C_{2h} und D_{2h} sind in Tabelle A.1 aufgestellt. Sie sind wie folgt aufgebaut: Die erste Zeile enthält die Elemente der Gruppe, nämlich ihre Symmetrieeoperationen. I ist die Identität, $C_n(x)$ beschreibt eine n -zählige Drehung um die x -Achse, $\sigma(xy)$ eine Spiegelung an der (x, y) -Ebene und i die Inversion. Die erste Spalte enthält die Darstellungen der Symmetriegruppe. Physikalisch gesehen klassifizieren diese Darstellungen die Eigenfunktionen nach ihrer Symmetrie. Ihr Transformationsverhalten bei Anwendung der Symmetrieeoperationen ist in den entsprechenden Zeilen aufgetragen. Eine 1 bedeutet Transformationsinvarianz und eine -1 Transformation ins Inverse. In der rechten Spalte erkennt man, nach welcher Darstellung Elemente wie Translationsachsen (x, y, z) , Tensorkomponenten $(xy, xz, yz, r^2 = (x^2, y^2, z^2))$ und Rotationen R_x, R_y, R_z transformieren.

\mathbf{C}_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
a_1	+1	+1	+1	+1	z, r^2
a_2	+1	+1	-1	-1	R_z, xy
b_1	+1	-1	+1	-1	x, R_y, xz
b_2	+1	-1	-1	+1	y, R_x, yz

\mathbf{C}_{2h}	I	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	i	
a_g	+1	+1	+1	+1	R_z, xy, r^2
a_u	+1	+1	-1	-1	z
b_g	+1	-1	-1	+1	R_x, R_y, xz, yz
b_u	+1	-1	+1	-1	x, y

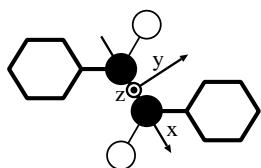
\mathbf{D}_{2h}	I	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	i	
a_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	r^2
a_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	
b_{1g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	R_z, xy
b_{1u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	z
b_{2g}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	R_y, xz
b_{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	y
b_{3g}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	R_x, yz
b_{3u}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	x

Tabelle A.1: Charaktertafeln der Symmetriegruppen C_{2v} , C_{2h} und D_{2h} .

A.2 Molekulare Schwingungen in PPV

Bestimmung der zu erwartenden Schwingungen

Ein Molekül mit N Atomen besitzt $\Gamma = 3N$ Freiheitsgrade und ebensoviel Schwingungsmoden. In Γ enthalten sind die Translationen Γ_T und die Rotationen Γ_R des Gesamtmoleküls und die Vibrationen Γ_v der Atome im Molekül. Es gilt also $\Gamma = \Gamma_T + \Gamma_R + \Gamma_v$. Die V -Einheit des PPV wird in der Abbildung A.1 als *trans*-substituiertes Ethen angenommen (Symmetriegruppe C_{2h}). Setzt man weiterhin die Phenylen-Substituenten als Atome an, dann besteht V aus $N = 6$ Atomen. Im Vergleich zu *trans*-F-, -Cl- und -I-Ethen, hat PPV mit dem Cl-substituierten Ethen die größten schwingungsspektroskopischen Übereinstimmungen, womit die effektive Masse der Substituenten des V mit der des Cl zu vergleichen wäre, also 36. Interessanterweise ist die halbe Masse des Phenylen-Ringes etwa 38. Das bedeutet, daß die Doppelbindung grob eine Hälfte der Ringmasse spürt.



$N = 6, N_{C_2(z)} = 0, N_{\sigma(xy)} = 6, N_i = 0$				
C_{2h}	I	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	i
	18	0	6	0

$$\Gamma_T = a_u + 2b_u ; \Gamma_R = a_g + 2b_g$$

$$\Rightarrow \Gamma_v = 5a_g + 2a_u + 1b_g + 4b_u$$

Abbildung A.1: Modell-Ansatz für die V -Einheit des PPV und Gesamtheit der Freiheitsgrade Γ . Γ_T , Γ_R und Γ_v sind entsprechend die Freiheitsgrade der Translationen, Rotationen und intramolekularen Schwingungen.

Zur Bestimmung der Gesamtanzahl der Schwingungen ist es notwendig herauszufinden, wie viel Atome N_S ihren Ort bei den entsprechenden Symmetrieoperationen S nicht ändern. Man erkennt leicht, daß $N_I = N$, $N_{C_2(z)} = 0$, $N_{\sigma(xy)} = N$ und $N_i = 0$. Es gilt dann für die Anzahl der reduzierten Darstellungen χ des V : $\chi(I) = 3N_I = 18$, $\chi(C_2(z)) = N_{C_2(z)} = 0$, $\chi(\sigma(xy)) = N_{\sigma(xy)} = 6$ und $\chi(i) = -3N_i = 0$. Einsetzen dieser Werte in die a- und b-Zeilen der Charaktertafeln ergibt die Anzahl der Freiheitsgrade mit eben diesem Symmetriecharakter. Es ergeben sich $6a_g$, $3a_u$, $3b_g$ und $6b_u$ Freiheitsgrade. Die molekularen Schwingungen erhält man wenn man von der Gesamtheit Γ dieser Freiheitsgrade die Translationen Γ_T und die Rotationen Γ_R abzieht. Die Translationen x , y und z verhalten sich entsprechend wie b_u , b_u und a_u und die Rotationen R_x , R_y und R_z entsprechend wie b_g , b_g und a_g . Damit ergeben sich 12 molekulare Schwingungen Γ_v , wie folgt auf die 4 Charaktere verteilt: $5a_g$, $2a_u$, $1b_g$ und $4b_u$. Diese sind in Abbildung A.3 dargestellt.

Ein analoges Vorgehen für den in Abbildung A.2 dargestellten Modell-Ansatz für die P -Einheit des PPV ergibt $\Gamma_v = 11a_1 + 5a_2 + 10b_1 + 4b_2$. Dabei besteht P aus $N = 12$ Atomen und besitzt daher insgesamt $\Gamma = 3N = 36$ Freiheitsgrade. Experimentell hat das Schwingungsspektrum von PPV viele Übereinstimmungen mit dem des *p*-Diethyl-(Xylylen) und dem des Dimethyl-Benzen-Moleküls (Symmetriegruppe C_{2v}). Die molekularen Schwingungen der P -Einheit sind

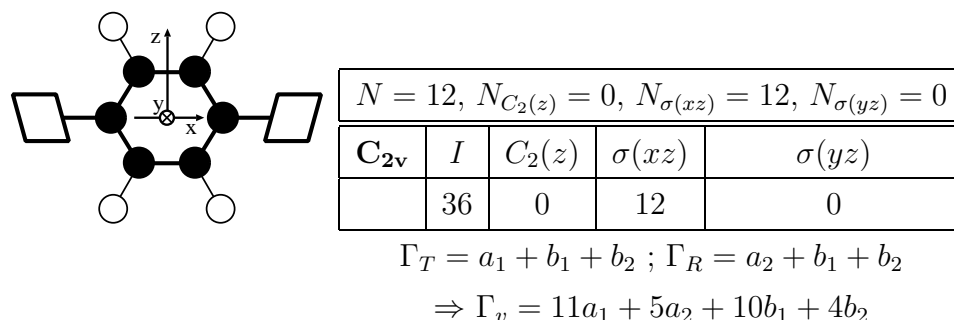


Abbildung A.2: Modell-Ansatz für die P -Einheit de PPV und Gesamtheit der Freiheitsgrade Γ . Γ_T , Γ_R und Γ_v sind entsprechend die Freiheitsgrade der Translationen, Rotationen und intramolekularen Schwingungen.

in Abbildung A.4 und A.5 dargestellt.

Durch die Schwingungsanregung des Moleküls mit einem Strahlungsfeld ist es möglich die Schwingungsenergien zu bestimmen. Die Absorption elektromagnetischer Infrarot-Strahlung ist verbunden mit einer Änderung des Dipolmomentes des molekularen Kerngerüsts, genau genommen mit Schwingungen, bei denen eine Translation der Kernladungen ein Dipolmoment erzeugt. Im Falle von PPV sind dies also alle a_1 , b_1 , b_2 , a_u und b_u Moden, die somit Infrarotaktiv sind. Die restlichen Moden führen zu keiner effektiven *dipolmomentaufbauenden* Ladungsverschiebung. Allerdings verändern diese periodischen Deformationen die Polarisierbarkeit des Moleküls. Bei der RAMAN-Streuung werden diese Schwingungen meßbar. Das bedeutet, daß die a_2 , a_g und b_g des PPV RAMAN-aktiv sind.

Die Intensität der beobachteten Übergänge hängt stark davon ab, welches Medium die schwingenden Spezies umgibt, womit nicht nur Lösungsmittel- sondern auch Aggregationseffekte eine Rolle spielen. Neben den Γ_v Grundschwingungen können auch Obertöne und Kombinationsmoden auftreten. Sie sind Zeugnis von Anharmonizitäten, die mechanischen und/oder elektronischen Ursprungs sein können. Weiterhin kann FERMI-Resonanz und/oder Inversionsaufspaltung auftreten. Bei der FERMI-Resonanz handelt es sich um die Wechselwirkung eines Obertons mit einer Grundmode, die zufällig die selbe Energie besitzen. Beide Moden sind dann in der Energie bezüglich der erwarteten Position versetzt. Inversionsaufspaltung kann vorliegen, wenn ein Teil des Moleküls X gegen den Rest invariant invertiert werden kann. Es gibt dann zwei Potentialminima, zwischen denen man durch Inversion schalten kann und damit eine Aufspaltung gewisser $-X$ -Moden.

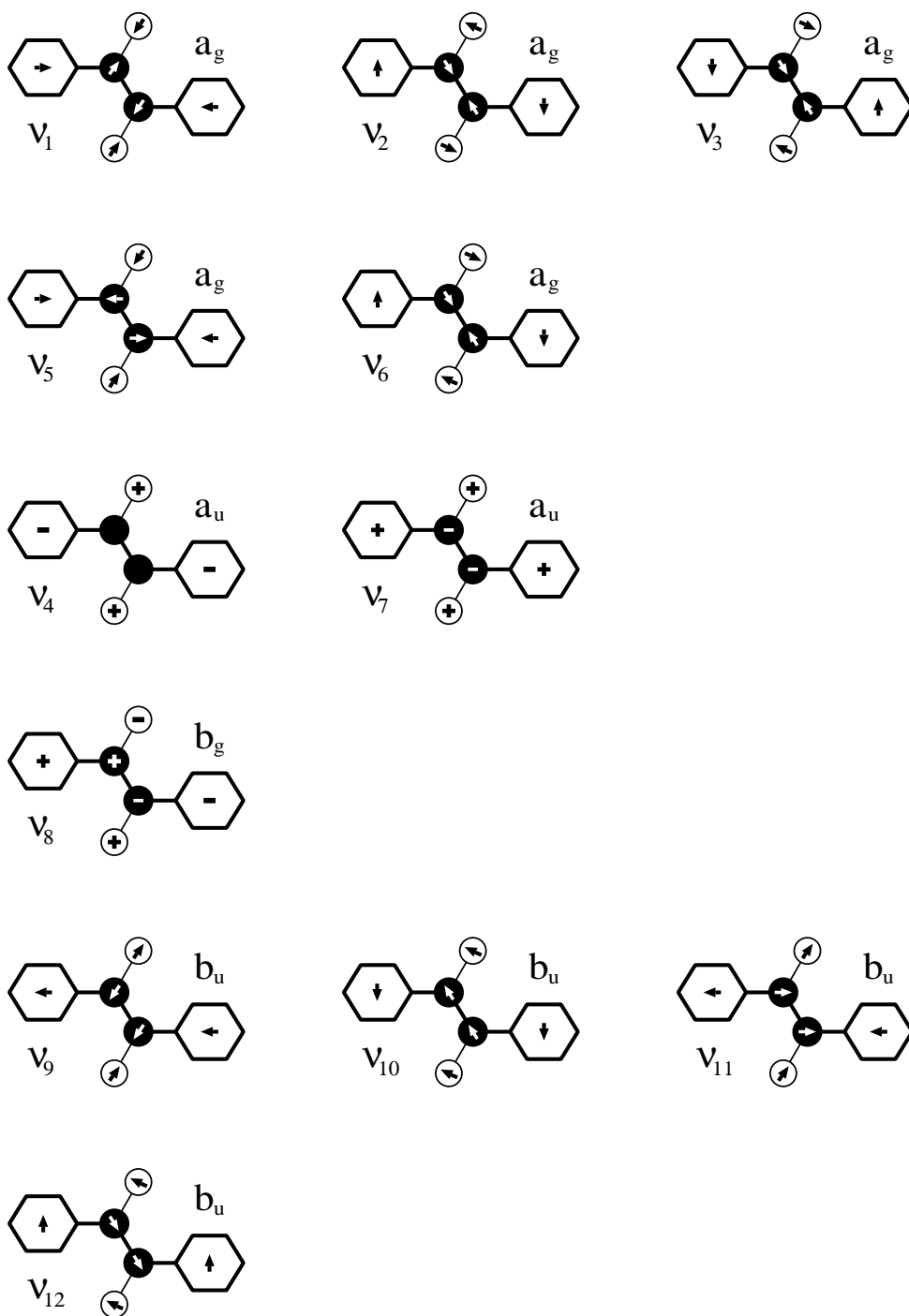


Abbildung A.3: Die 12 zu erwartenden Schwingungen der V-Einheit des PPV.

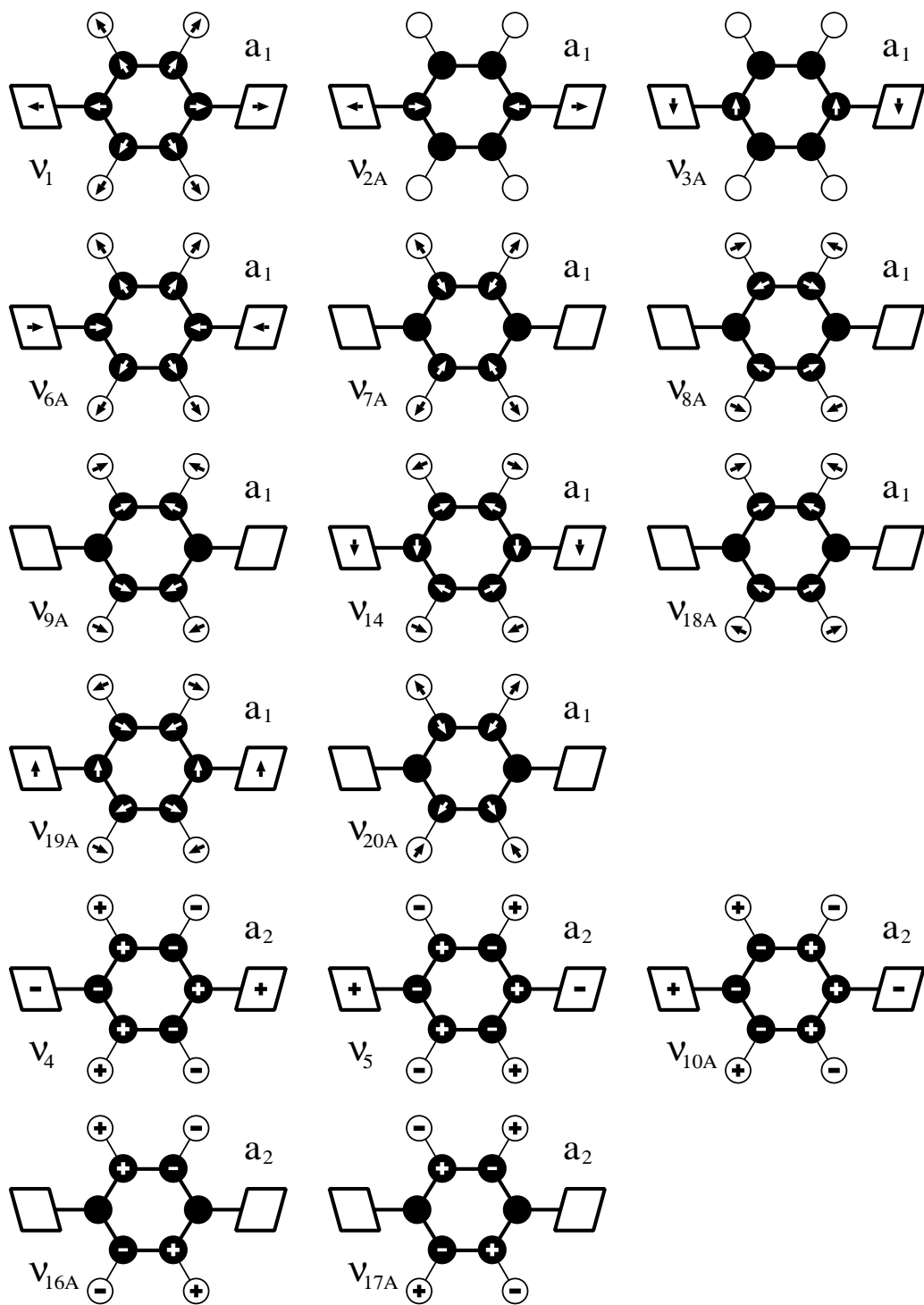


Abbildung A.4: 16 der 30 zu erwartenden Schwingungen der P -Einheit des PPV.

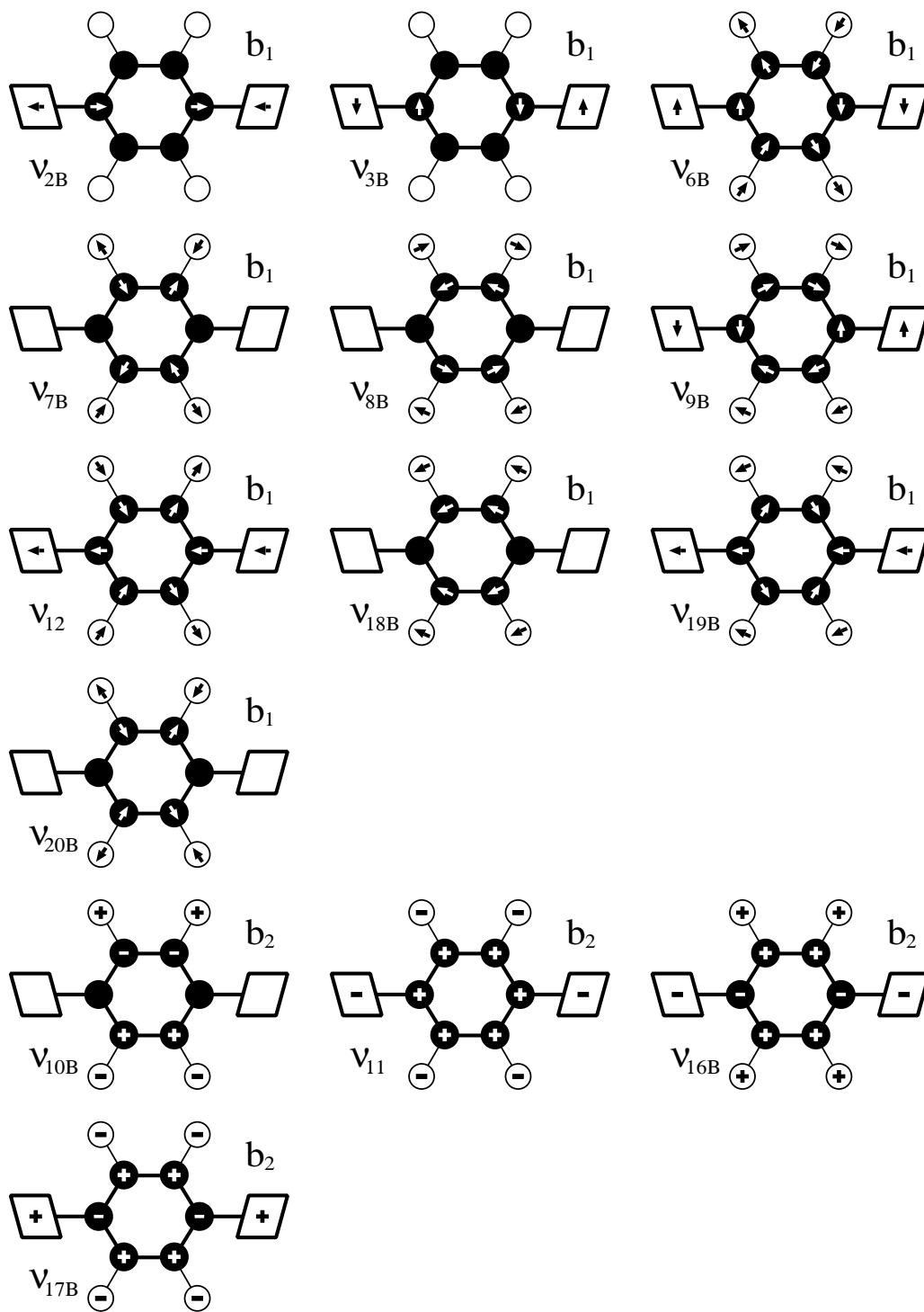


Abbildung A.5: Die restlichen 14 der 30 zu erwartenden Schwingungen der P -Einheit des PPV.

Erniedrigung der Symmetrie

Eine weitere Hilfe zur Bestimmung der Schwingungsmoden und deren Aktivität bezüglich Infrarot- und RAMAN-Experimenten kann man aus dem Transformationsverhalten der Darstellungen durch Symmetrierniedrigung, bzw. -erhöhung gewinnen. Auf diese Weise konnte für PPV, vom Benzen und Ethen mit den Symmetrien D_{6h} bzw. D_{2h} ausgehend, die Symmetrie der P - bzw. V -Einheit bestimmt werden. In den Tabellen A.2 und A.3 ist die Symmetrierniedrigung des Benzens bzw. Ethens bei Substitution wiedergegeben. In der ersten Spalte findet man die Nummern der Schwingungen, wie sie auch z.T. in den Abbildungen A.3-A.5 verwendet wurden und in der zweiten Spalte den Schwingungstyp. Aus den nachfolgenden Spalten ersieht man die Veränderung des Transformationscharakters dieser Freiheitsgrade bei Änderung der Symmetrie und ihre entsprechende Infrarot- und RAMAN-Aktivität.

Man betrachte die P -Einheit des PPV. Die p -Substitution kann, in Abhängigkeit von den Substituenten, in einer D_{2h} , C_{2h} oder C_{2v} Symmetrie resultieren. So ist z.B. die Benzen-str-Schwingung 1 nur RM-aktiv und das bleibt sie auch sofern nach p -Substitution wenigstens D_{2h} - oder C_{2h} -Symmetrie erhalten bleibt. Sind die Substituenten allerdings nur bezüglich einer Ebene spiegelsymmetrisch angeordnet, so wird C_{2v} -Symmetrie vorliegen und diese Schwingung 1 kann IR-aktiv werden. Aus der Tabelle kann man ebenso ersehen, daß die Entartung der RM-aktiven e -Moden des Benzens $6_{a,b}$ - $10_{a,b}$ bei Substitution aufgehoben wird. Dabei ist je nach Symmetrie auch die spektroskopische Aktivität der neuen Schwingungen unterschiedlich. So entstehen z.B. die beiden Schwingungen $6_{a,b}$ aus einer RM-aktiven Benzen-Schwingung nach Substitution, wobei auch hier IR-Aktivität bestenfalls in einer C_{2v} -Substitution möglich ist.

Eine genaue Betrachtung der experimentellen Infrarot- und RAMAN-Spektren des PPV führt zu dem Schluß, daß die P -Untereinheit C_{2v} -Symmetrie besitzt und die Polymerkette daher idealerweise in *trans-cisoider* Konformation vorliegen muß (siehe auch Zuordnung der Schwingungen weiter unten). In Analogie hierzu wird für die V -Einheit die Symmetrie C_{2h} festgestellt.

Benzen	Schwingung	D_{6h}		D_{2h}		C_{2v}		C_{2h}	
1	str(CC)	a_{1g}	RM	a_g	RM	a_1	IR, RM	a_g	RM
2	str(CH)	a_{1g}	RM	a_g	RM	a_1	IR, RM	a_g	RM
3	idef(CH)	a_{2g}	—	b_{3g}	RM	b_1	IR, RM	b_g	RM
4	adef(CC)	b_{2g}	—	b_{2g}	RM	a_2	RM	b_g	RM
5	adef(CH)	b_{2g}	—	b_{2g}	RM	a_2	RM	b_g	RM
6a } 6b }	idef(CC)	e_{2g} } e_{2g} }	RM	a_g } b_{1g} }	RM	a_1 } b_1 }	IR, RM	a_g	RM
7a } 7b }	str(CH)	e_{2g} } e_{2g} }	RM	a_g } b_{1g} }	RM	a_1 } b_1 }	IR, RM	a_g	RM
8a } 8b }	idef(CC)	e_{2g} } e_{2g} }	RM	a_g } b_{1g} }	RM	a_1 } b_1 }	IR, RM	a_g	RM
9a } 9b }	idef(CH)	e_{2g} } e_{2g} }	RM	a_g } b_{1g} }	RM	a_1 } b_1 }	IR, RM	a_g	RM
10a } 10b }	adef(CH)	e_{1g} } e_{1g} }	RM	b_{2g} } b_{3g} }	RM	a_2 } b_2 }	RM IR, RM	b_g	RM
11	adef(CH)	a_{2u}	IR	b_{1u}	RM	b_2	IR, RM	a_u	IR
12	idef(CC)	b_{1u}	—	b_{2u}	RM	a_1	IR, RM	b_u	IR
13	str(CH)	b_{1u}	—	b_{2u}	RM	a_1	IR, RM	b_u	IR
14	str(CC)	b_{2u}	—	b_{3u}	RM	b_1	IR, RM	b_u	IR
15	idef(CH)	b_{2u}	—	b_{3u}	RM	b_1	IR, RM	b_u	IR
16a } 16b }	adef(CC)	e_{2u} } e_{2u} }	—	a_u } b_{1u} }	— IR	a_2 } b_2 }	RM IR, RM	a_u	IR
17a } 17b }	adef(CH)	e_{2u} } e_{2u} }	—	a_u } b_{1u} }	— IR	a_2 } b_2 }	RM IR, RM	a_u	IR
18a } 18b }	idef(CH)	e_{1u} } e_{1u} }	IR	b_{2u} } b_{3u} }	IR	a_1 } b_1 }	IR, RM	b_u	IR
19a } 19b }	str(CC)	e_{1u} } e_{1u} }	IR	b_{2u} } b_{3u} }	IR	a_1 } b_1 }	IR, RM	b_u	IR
20a } 20b }	str(CH)	e_{1u} } e_{1u} }	IR	b_{2g} } b_{3g} }	IR	a_1 } b_1 }	IR, RM	b_u	IR

Tabelle A.2: Symmetrierniedrigung des Benzens bei Substitution.

Ethen	Schwingung	D_{2h}		C_{2v}		C_{2h}	
1	str(CH)	a_g	RM	a_1	IR, RM	a_g	RM
2	str(CC)	a_g	RM	a_1	IR, RM	a_g	RM
3	idef(CH)	a_g	RM	a_1	IR, RM	a_g	RM
4	adef(CH)	a_u	—	a_2	RM	a_u	IR
5	str(CH)	b_{1g}	RM	b_1	IR, RM	a_g	RM
6	idef(CH)	b_{1g}	RM	b_1	IR, RM	a_g	RM
7	adef(CH)	b_{1u}	IR	b_2	IR, RM	a_u	IR
8	adef(CC)	b_{2g}	RM	a_2	RM	b_g	RM
9	str(CH)	b_{2u}	IR	a_1	IR, RM	b_u	IR
10	idef(CH)	b_{2u}	IR	a_1	IR, RM	b_u	IR
11	str(CH)	b_{3u}	IR	b_1	IR, RM	a_2	RM
12	idef(CH)	b_{3u}	IR	b_1	IR, RM	b_u	IR

Tabelle A.3: Symmetrierniedrigung des Ethens bei Substitution.

Interpretation der Schwingungen in PPV

In PPV werden die Schwingungen des *para*-Substituierten Phenylens und die eines *trans*-Substituierten Ethens erwartungsgemäß beobachtet. Nachdem die Gruppenschwingungen der lösungsvermittelnden Substituenten des Präpolymers PXTC gefunden wurden (siehe Anhang B), konnte die Zuordnung der in den IR- und RM-Spektren beobachteten Schwingungsbanden durchgeführt werden. Diese ist in Tabelle A.4 dargestellt. Als Grundlage für die Interpretation der Schwingungen wurden folgende allgemeine Referenzen verwendet: [Bel66, Bel75, Bow92, Col75, Sve74]. Weiterhin wurde speziell für die spezifische Analyse der *P*- und *V*-Schwingungen folgende Literatur zu Rate gezogen: [Bar98] (TSB), [Bra87] (PPV), [Dol74] (substituierte Benzenderivate), [Her97a] (PPV), [Ori98] (TSB+PPV), [Pap94] (PPV), [Sch63, Sch65, Sch68] (substituierte Benzenderivate), [Vos91] (PPV+Derivate). Es sei betont, daß in keiner der oben genannten Arbeiten über PPV eine systematische Analyse der Schwingungen für den Konversionsvorgang *und* für den Aggregationsprozeß durchgeführt wurde.

Phenylen	IR[cm ⁻¹]	RM[cm ⁻¹]	Vinylen	IR[cm ⁻¹]	RM[cm ⁻¹]
$\nu_{3A}^{\perp}(a_1)$	(131)	131	$\nu_6(b_u)$		325
$\nu_{10A}^{\perp}(a_2)$		200	$\nu_7(a_u)$	723	
$\nu_{16A}(a_2)$	(405)	405	$\nu_{11}^{\parallel}(b_u)$	784	
$\nu_{9B}(b_2)$	485		$\nu_{10}(b_u)$	860	
$\nu_{17B}^{\perp}(b_2)$	555		$\nu_8(b_g)$		845
$\nu_{2B}(b_1)$	606		$\nu_4^{\perp}(a_u)$	964	
$\nu_{6A}(b_1)$	630	630	$\nu_5^{\parallel}(a_g)$		1170
$\nu_{2A}(a_1)$	663	663	$\nu_{12}(b_u)$	1266	
$\nu_{6B}(a_1)$	682		$\nu_2^{\perp}(a_g)$		1545
$\nu_1^{\parallel}(a_1)$	757		$\nu_3(a_g)$		1626
$\nu_{10B}^{\perp}(b_2)$	835		$\nu_9(b_u)$	3022	
$\nu_4^{\perp}(a_2)$	855	855	$\nu_1(a_g)$		3070
$\nu_{12}(b_1)$	922				
$\nu_5^{\perp}(a_2)$		945			
$\nu_{17A}^{\perp}(a_2)$		962			
$\nu_{18B}^{\parallel}(b_1)$	1017				
$\nu_{18A}(a_1)$	1105				
$\nu_{9A}^{\parallel}(a_1)$	1180	1180			
$\nu_{14}(a_1)$	1335	1335			
$\nu_{19A}(a_1)$	1419	1419			
$\nu_{19B}(b_1)$	1515	1515			
$\nu_{8B}(b_1)$	1593	1593			
$\nu_{8A}(a_1)$	1607				
$\nu_{7B}^{\perp}(b_1)$	3035				
$\nu_{7A}(a_1)$	3050				
$\nu_{20B}^{\perp}(b_1)$	3073				
$\nu_{20A}(a_1)$	3110				

Tabelle A.4: Zuordnung der Schwingungsmoden in PPV.

Summenbanden	IR [cm^{-1}]	RM [cm^{-1}]
$\nu_1(p) + \nu_{2A}(p)$	1430	1430
$\nu_1(p) + \nu_{6B}(p)$	1444	1444
$\nu_5(p) + \nu_4(p)$	1815	
$\nu_5(p) + \nu_{17A}(p)$	1909	
$2\nu_5(v)$		2346
$\nu_5(v) + \nu_{14}(p)$		2505
$\nu_5(v) + \nu_{19A}(p)$	2590	2590
$\nu_5(v) + \nu_2(v)$		2720
$\nu_5(v) + \nu_{8B}(p)$		2757
$\nu_5(p) + \nu_3(v)$		2800
$\nu_{8B}(p) + \nu_{12}(v)$	2851	
$\nu_{8B}(p) + \nu_{14}(p)$	2915	2915
$\nu_2(p) + \nu_{14}(p)$	2956	
$\nu_2(v) + \nu_{8B}(v)$		3137
$2\nu_{8B}(p)$		3174
$\nu_3(v) + \nu_{8B}(p)$		3211

Tabelle A.5: Vibronische Obertöne und Kombinationsbanden in PPV

A.3 Elektronische Übergänge in PPV

Da PPV in *trans-cisoider* Konformation angenommen wird besteht die Wiederholungseinheit auf der Polymerkette aus zwei pseudo-TSB-Einheiten (Symmetrie C_{2h}) in zick-zack-Anordnung. Dadurch ist die Symmetrie des Dimers C_{2v} und die elektronischen Anregungen des intramolekularen Dimers besitzen a_1 -, b_1 - und b_2 -Charakter. Deshalb sind auch die beiden Übergänge (I) und (II) Dipol erlaubt, denn sie haben entsprechend b_1 - und a_1 -Charakter. Die Übergänge (III) und (IV) haben entsprechend a_1 - und b_1 -Charakter. In Abbildung A.6 sind die Energiedia-

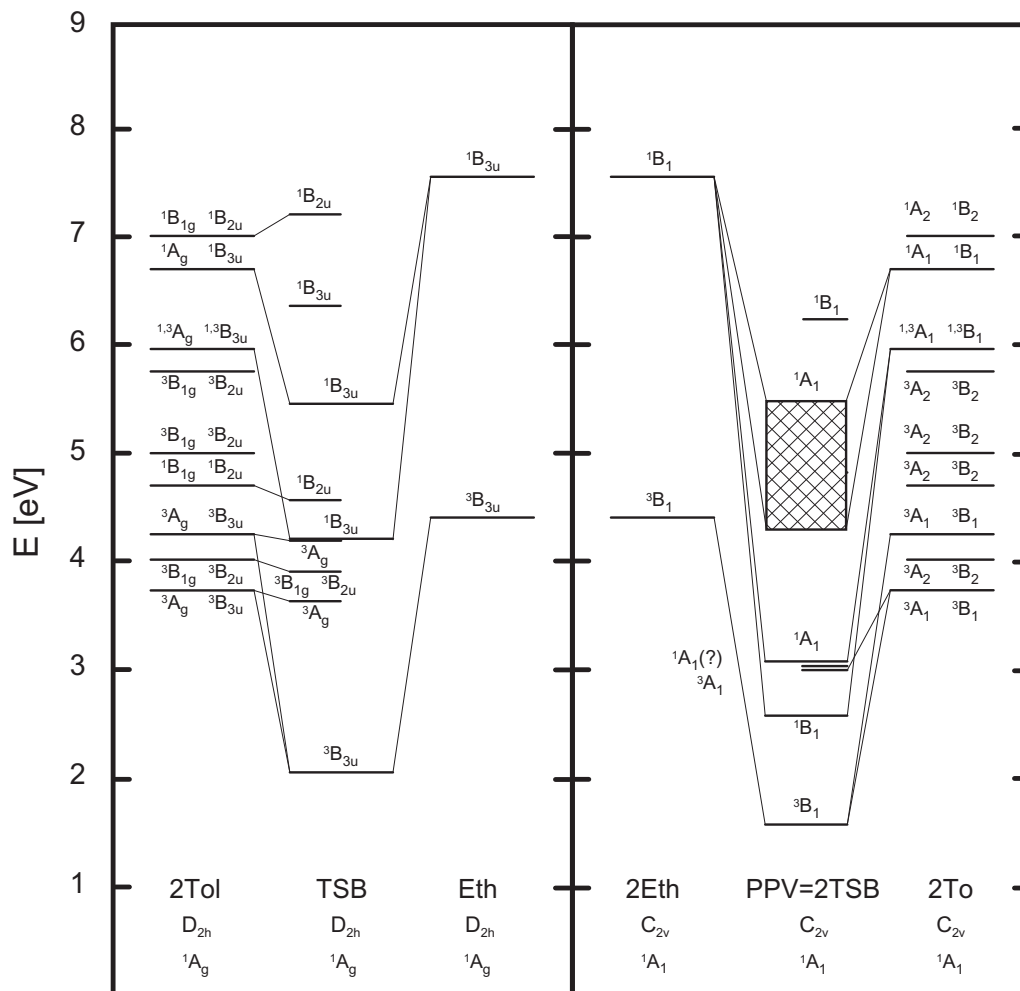


Abbildung A.6: Elektronische Übergänge in TSB (Rechts) und PPV (Links).

gramme von TSB und PPV dargestellt. Im ersteren Fall entstehen die elektronischen Zustände aus den Zuständen von Toloul und Ethen (nach DYCK et al.) und für PPV, qualitativ nachempfunden, aus den Zuständen des TSB. Grundlage für die Zuordnung waren folgende Referenzen: [Bak93, Dyc62, Hong01, Len94, Woh02, Woh03]

Anhang B

Schwingungen anderer molekularer Gruppen

B.1 Spezifische Schwingungen von PXTC, PXTB, PPCE und PPBE

Die Präpolymere PXTC und PXTB besitzen als konjugierte Einheiten nur die Phenylen-Ringe. Die lösungsvermittelnden Gruppen THT und Cl bzw. Br werden bei der Konversion zu PPV abgespalten. Daher ist es von großer Bedeutung die Schwingungen zu finden, die ihren Ursprung in diesen lösungsvermittelnden Gruppen haben. In der Tabelle B.1 sind die Schwingungen des THT aufgelistet. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung B.1 dargestellt. Aus den Spektren folgt: $\nu_{\text{C-Cl}}^{\text{str}}=650\text{cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{C-Br}}^{\text{str}}=590\text{cm}^{-1}$. In Abbildung B.2 sind die in situ

THT	IR[cm ⁻¹]	RM[cm ⁻¹]	THT	IR[cm ⁻¹]	RM[cm ⁻¹]
$\nu_{\text{CSC}}(a_1)$	470	470	$\nu_{\text{CCH}}(a_2)$		1117
$\nu_{\text{CCC}}(b_1)$	518		$\nu_{\text{CCH}}(b_2)$	1196	1196
$\nu_{\text{CCH}}(b_2)$		632	$\nu_{\text{CCH}}(a_1)$	1213	1213
$\nu_{\text{CS}}(a_1)$	685	685	$\nu_{\text{CCH}}(b_2)$	1255	
$\nu_{\text{CCH}}(a_2)$		740	$\nu_{\text{HCH}}(a_1, b_1)$	1441	1441
$\nu_{\text{CCH}}(b_2)$	819		$\nu_{\text{CH}}(a_1, b_1)$	2860	2860
$\nu_{\text{CC}}(a_1)$	880	880	$\nu_{\text{CH}}(a_1, b_1)$		2913
$\nu_{\text{CCH}}(a_2)$	957	957	$\nu_{\text{CH}}(a_2, b_2)$	2949	2949
$\nu_{\text{CC}}(b_1)$	1033	1033	$\nu_{\text{CH}}(a_2, b_2)$		2967

Tabelle B.1: IR- und RM-aktive Schwingungen des Tetrahydrothiophens (THT, Symmetrie C_{2v}) im flüssigen Zustand. Daten aus [Sve74].

IR-Spektren des Konversionsprozesses von PXTB über PPBE zu PPV im Spektralbereich der C-Br-Schwingung aufgetragen.

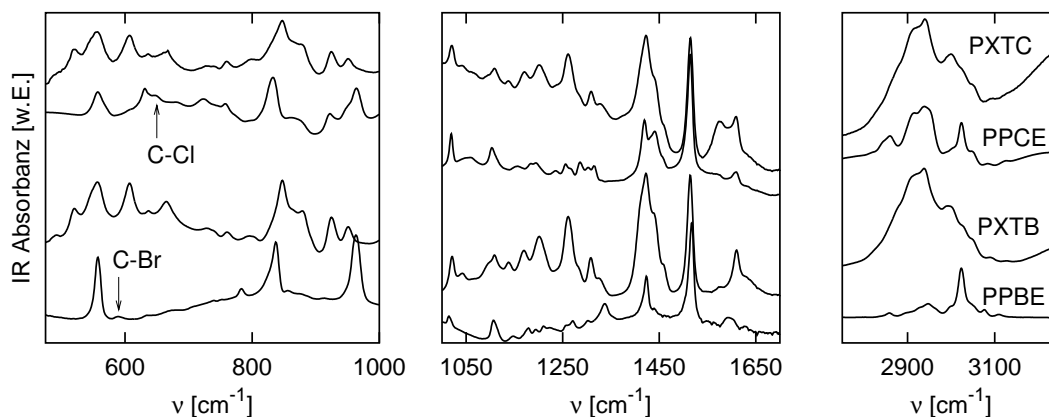


Abbildung B.1: IR-Spektren von PXTC, PXTB, PPCE und PPBE. Die gefundenen C-Cl- ($\nu_{\text{C-Cl}}^{\text{str}}=650\text{cm}^{-1}$) und C-Br-Streckschwingungen ($\nu_{\text{C-Br}}^{\text{str}}=590\text{cm}^{-1}$) sind mit Pfeilen markiert.

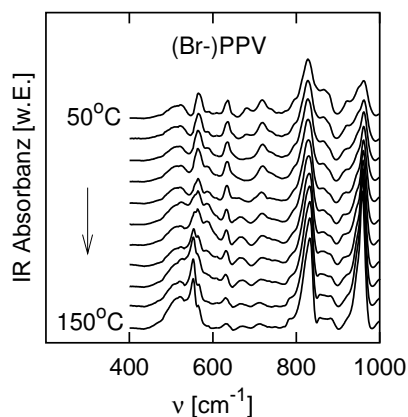
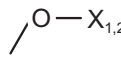
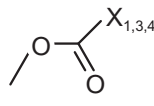


Abbildung B.2: In situ IR-Spektren vom Konversionsprozeß des PXTB über PPBE zu PPV. Die Dynamik der C-Br-Streckschwingung ($\nu_{\text{C-Br}}^{\text{str}}=590\text{cm}^{-1}$) ist erkennbar.

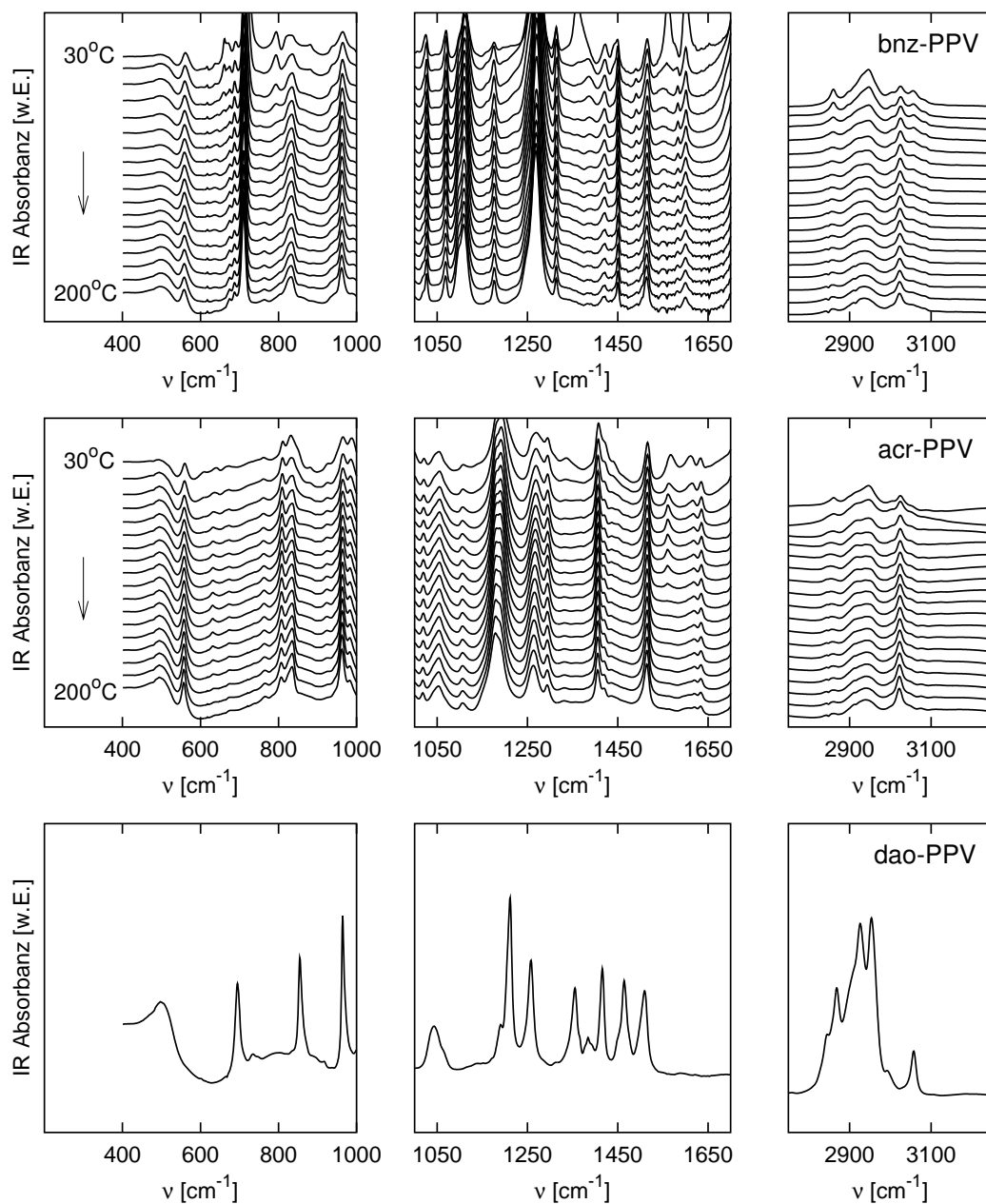
B.2 Spezifische Schwingungen von PPV-Derivaten

	$X_1 = \text{CH}_3$	1300-1400, 2860-2880, 2950-2970
	$X_2 = 2\text{CH}_2(\text{CHCH}_3)3\text{CH}_2(\text{CH}(2\text{CH}_3))$	1450, 2840-2860, 2910-2940
	$X_3 = \text{C}_6\text{H}_5$	750
	$X_4 = \text{C}_2\text{H}_3$	990, 1300, 1640
	C—O	1040-1080, 1200-1300
	C=O	1700-1800

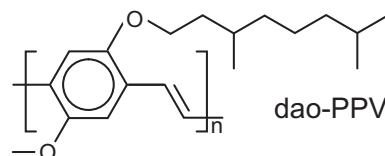
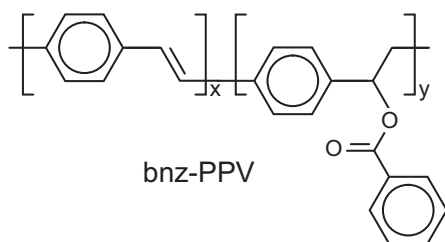
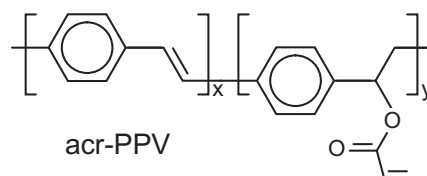
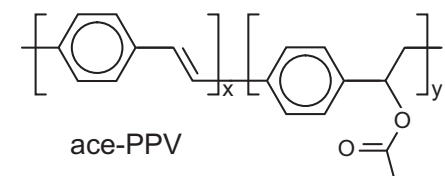
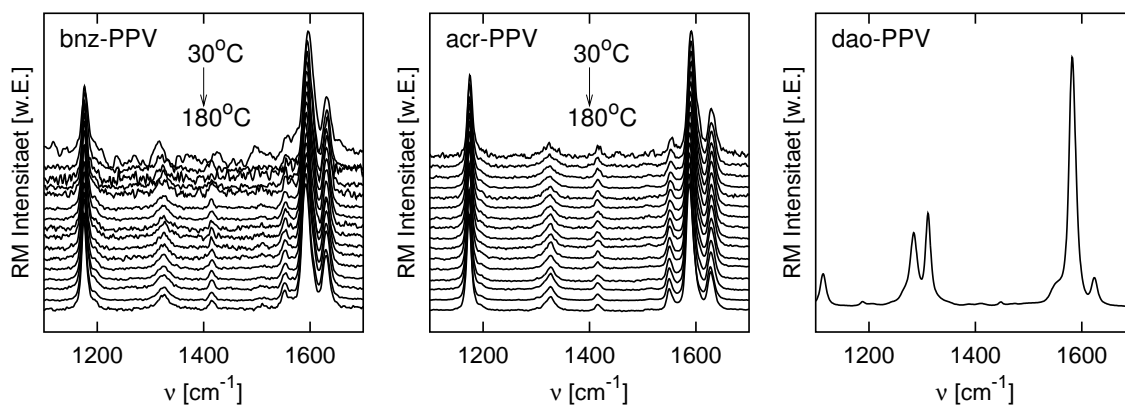
Bei den Substituenten in PPV-Derivaten handelt es sich um Acetoxy- oder Alkoxy-Fragmente mit besonderen Restgruppen. Daher können bei allen PPV-Derivaten C—O- und C=O-Schwingungen beobachtet werden. Die Substitution des PPV mit Acetoxy-Gruppen am Ethylen begründet das Vorhandensein von CH- und CH₂-Gruppen auf den Polymerketten. Im Dialkoxy-substituierten Polymer treten neben den CH₂- auch CH₃-Gruppen auf. Als Reste in den Acetoxy-substituierten Polymeren wirken CH₃-, C₆H₅- und C₂H₃-Gruppen. In der Abbildung sind die in den PPV-Derivaten beobachtbaren Schwingungsfrequenzen der Substituenten in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben.

B.3 Weitere in situ IR-Spektren und RM-Spektren

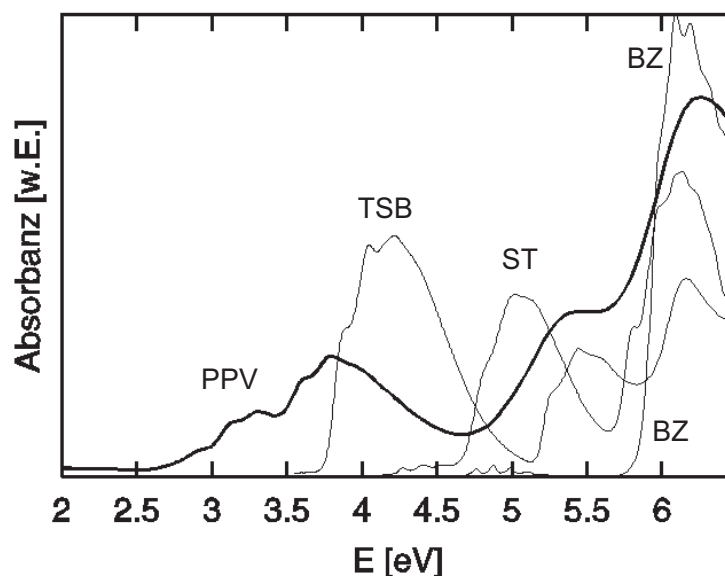
IR-Spektren von bnz-, acr- und von dao-PPV



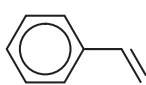
RM-Spektren von bnz-, acr- und von dao-PPV



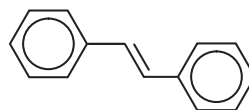
B.4 UV-Vis Spektren von Benzen, Styren, trans-Stilben und PPV



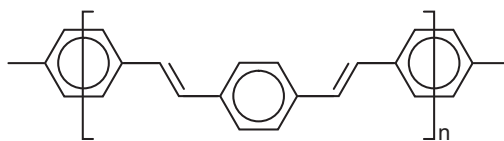
BZ



ST



TSB



PPV

Literaturverzeichnis

- [And98] A. Andersson, N. Johansson, P. Bröms, N. Yu, D. Lupo, W.R. Salaneck, *Adv.Mat.*, 10, (1998), 859.
- [Ask89] S.H. Askari, S.D. Rughooputh, F. Wudl, A.J. Heeger, *Polym.Prep. (Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem)*, 30, (1989), 157 und S.H. Askari, S.D. Rughooputh, F. Wudl, *Synth.Met.*, 29, (1989), E129.
- [Bak93] C.J. Baker, O.M. Gelsen, D.D.C. Bradley, *Chem.Phys.Lett.*, 201, (1993), 127.
- [Bar98] G. Baranović, Z. Meić, A.H. Maulitz, *Spectrochim.Acta.A*, 54, (1998), 1017.
- [Bay] <http://btp2x1.phy.uni-bayreuth.de/membersdir/publmenu.html>
- [Bec00] H. Becker, O. Gelsen, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, H. Spreitzer, *Synth.Met.*, 111-112, (2000), 145.
- [Bec01] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Vestweber, H. Schenk, K. Treacher, *Synth.Met.*, 122, (2001), 105.
- [Bel66] L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution, *Steinkopff*, Darmstadt, (1966).
- [Bel75] L.J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, *Chapman and Hall*, London, (1975).
- [Blo96] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, J.J.M. Vlegaar, *Appl.Phys.Lett.*, 68, (1996), 3308.
- [Blo97] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, M.G. van Munster, *Phys.Rev.B*, 55, (1997), 656.
- [Blo98] P.W.M. Blom, M.C.J.M. Vissenberg, *Phys.Rev.Lett.*, 80, (1998), 3819.
- [Bor27] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann.Phys.*, 84, (1927), 457.
- [Bow92] D.I. Bower, W.F. Maddams, The Vibrational Spectroscopy of Polymers, *Cambridge University Press*, Cambridge, UK (1992).
- [Bra86] D.D.C. Bradley, R.H. Friend, H. Lindenberger, S. Roth, *Polymer*, 27, (1986), 1709.
- [Bra87] D.D.C. Bradley, *J.Phys.D*, 20, (1987), 1389.

- [Bra93] S. Brazovskii, N. Kirova, *Synth.Met.*, 55-57, (1993), 4385.
- [Bri84] G.P. Brivio, E. Mulazzi, *Phys.Rev.B*, 30, (1984), 876.
- [Bru98] W. Brütting, E. Lebedev, S. Karg, T. Dittrich, V. Petrova-Koch, M. Schwoerer, *SPIE Proc.*, 3281, (1998), 257.
- [Bur90] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature*, 347, (1990), 539.
- [Bus96] M.N. Bussac, L. Zuppiroli, *Phys.Rev.B*, 54, (1996), 4674.
- [Bus97] M.N. Bussac, L. Zuppiroli, *Phys.Rev.B*, 55, (1997), 15587; M.N. Bussac, J. Dorignac, L. Zuppiroli, *Phys.Rev.B*, 55, (1997), 8207.
- [Cal78] S. Califano, *Vibrational States*, John Wiley & Sons, New York, US (1976).
- [Cao99] Y. Cao, I.D. Parker, G. Yu, C. Zhang, A.J. Heeger, *Nature*, 397, (1999), 414.
- [Cas88] C. Castiglioni, J.T. Lopez Navarrete, G. Zerbi, M. Gussoni, *Sol.State Commun.*, 65, (1988), 625.
- [Che90] D. Chen, M.J. Winokur, M.A. Masse, F.E. Karasz, *Phys.Rev.B*, 41, (1990), 6759.
- [Chi77] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys.Rev.Lett.*, 39, (1977), 1098.
- [Chi84] J.C.W. Chien, *Polyacetylene*, Academic Press, Orlando, (1984).
- [Clu58] D.S. McClure, *Can.J.Chem.*, 36, (1958), 59.
- [Clu59] D.S. McClure, *Sol.State.Phys.*, 8, (1959), 1.
- [Col75] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, US (1975).
- [Con28] E.U. Condon, *Phys.Rev.*, 32, (1928), 858.
- [Cor95] J. Cornil, D. Beljonne, Z. Shuai, T.W. Hagler, I. Campbell, D.D.C. Bradley, J.L. Bredas, C.W. Spangler, K. Müllen, *Chem.Phys.Lett*, 247, (1995), 425.
- [Cum97] B.H. Cumpston, J.D. Parker, K.F. Jensen, *J.Appl.Phys.*, 81, (1997), 3716; B.H. Cumpston, K.F. Jensen, *Synth.Met.*, 73, (1995), 195; B.H. Cumpston, K.F. Jensen, *J.Appl.Pol.Sci.*, 69, (1998), 2451.
- [Dav48] A.S. Davydov, *Zhur.Eksp.Teor.Fiz.*, 18, (1948), 210.
- [Dav71] A.S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum Press, New York, (1971).
- [Dol74] F.R. Dollish, W.G. Fateley, F.F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, US (1974).

- [Dyc62] R.H. Dyck, D.S. McClure, *J.Chem.Phys.*, 36, (1962), 2326.
- [Emi73] D. Emin, in *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, New York, US (1964).
- [Eng92] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, (1992).
- [Feh98] T. Fehn, *Molekulare Hyperpolarisierbarkeiten und makroskopische optische Nichtlinearitäten: Diacetylene, Polydiacetylene und Poly(p-Phenylene Vinylene)*, Doktorarbeit, Bayreuth, D (1998).
- [For99] S. Forero Lenger, P.H. Nguyen, W. Brütting, M. Schwoerer, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 1, (1999), 1769.
- [For00] S. Forero Lenger, J. Gmeiner, W. Brütting, M. Schwoerer, *Synth.Met.*, 111-112, (2000), 165.
- [For03] S. Forero Lenger, J. Gmeiner, W. Brütting, *Chem.Phys.Lett.*, 376,(2003), 411.
- [Fra25] J. Franck, *Trans.Faraday Soc.*, 21, (1925), 536.
- [Fri63] L. Friedman, T. Holstein, *Ann.Phys.*, 21, (1963), 494.
- [Fri99] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. dos Santos, J.L. Brédas, M. Löglund, W.R. Salaneck, *Nature*, 397, (1999), 121.
- [Gag87] D.R. Gagnon, J.D. Kapistran, F.E. Karasz, R.W. Lenz, S. Antoun, *Polymer*, 28, (1987), 567.
- [Gar95] Y.N. Gartstein, M.J. Rice, E.M. Conwell, *Phys.Rev.B*, **1995**, 52, 1683.
- [Gil66] H.G. Gilch, W.L. Wheelwright, *J.Pol.Sci.A*, 4, (1966), 1337.
- [Gme93] J. Gmeiner, S. Karg, M. Meier, W. Rieß, P. Strohhriegl, M. Schwoerer, *Acta Polymer.*, 44, (1993), 201.
- [Gra86] T. Granier, E.L. Thomas, D.R. Gagnon, F.E. Karasz, R.W. Lenz, *J.Polym.Sci.B*, 24, (1986), 2793.
- [Gra89] T. Granier, E.L. Thomas, F.E. Karasz, *J.Polym.Sci.B*, 27, (1989), 469.
- [Gus84] M. Gussoni, C. Castiglioni, G. Zerbi, *J.Phys.Chem.*, 88, (1984), 600; M. Gussoni, C. Castiglioni, G. Zerbi, *J.Chem.Phys.*, 80, (1984), 1377.
- [Hay97] G.R. Hayes, I.D.W. Samuel, R.T. Phillips, *Phys.Rev.B*, 56, (1997), 3838.
- [HCP] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, (Ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker Inc., New York, US (1998).
- [Hen71] B.R. Henry, W.J. Siebrand, *J.Chem.Phys.*, 54, (1971), 1072.

- [Hen95] J. Henry, J. Livingstone, *Infrared Phys.Techn.*, 36, (1995), 779.
- [Hern94] V. Hernández, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Phys.Rev.B*, 50, (1994), 9815.
- [Her94] M. Herold, J. Gmeiner, M. Schwoerer, *Acta Polymer.*, 45, (1994), 392.
- [Her97a] M. Herold, Die Thermische Konversion des Tetrahydrothiophen-Präpolymers zum PPV, *Doktorarbeit*, Bayreuth, (1997).
- [Her97b] M. Herold, J. Gmeiner, C. Drummer, M. Schwoerer, *J.Mater.Science*, 32, (1997), 5709.
- [Her99] M. Herold, J. Gmeiner, M. Schwoerer, *Pol.Adv.Techn.*, 10, (1999), 251.
- [Her45] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I, II, III, *Van Nostrand Reinhold Company*, New York, US (1945).
- [Hon01] S.Y. Hong, D.Y. Kim, C.Y. Kim, R. Hoffmann, *Macromol.*, 34, (2001), 6474.
- [Hong01] T.M. Hong, H.F. Meng, *Phys.Rev.B*, 63, (2001), 075206.
- [Jah37] H.A. Jahn, E.A. Teller, *Proc.Roy.Soc.A*, 161, (1937), 220.
- [Jon94] C. Jonda, Einfluß von UV-Licht auf das Präpolymer des PPV: Eliminationsreaktion und Anwendungsmöglichkeiten, *Diplomarbeit*, Bayreuth, (1997).
- [Kar94] S. Karg, M. Meier, V. Dyakonov, W. Rieß, G. Paasch, *Synth.Met.*, 67, (1994), 177.
- [Lam70] M.A. Lampert, P. Mark, Current Injection in Solids, *Academic Press*, New York, (1970).
- [Lax67] E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker I, II, III, *Springer Verlag*, Berlin, (1967).
- [Leb97] E. Lebedev, T. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, W. Brütting, *Appl.Phys.Lett.*, 71, (1997), 2686.
- [Len94] J.M. Leng, S. Jeglinski, X. Wei, R.E. Benner, Z.V. Vardeny, *Phys.Rev.Lett.*, 72, (1994), 156.
- [Len88] R.W. Lenz, C. Han, J. Stenger-Smith, F.E. Karasz, *J.Pol.Sci.A*, 26, (1988), 3241.
- [Li00] S. Li, E.T. Kang, Z.H. Ma, K.L. Tan, *Surf.Interf.Anal.*, 29, (2000), 95.
- [Lon30] F. London, *Z.Physik*, 63, (1930), 245.
- [Lon55] H.C. Longuet-Higgins, J.N. Murrell, *Proc.Phys.Soc.A*, 58, (1955), 601.
- [Lop91] J.T. Lopez Navarrete, G. Zerbi, *J.Chem.Phys.*, 94, (1991), 957.
- [Low02] H.Y. Low, *Thin.Sol.Films*, 413, (2002), 160.

- [Low93] J.P. Lowe, Quantum Chemistry, *Academic Press, Inc.*, San Diego, (1993).
- [Mac88] J.M. Machado, F.R. Denton, J.B. Schlenoff, F.E. Karasz, P.M. Lahti, *J.Pol.Sci.B*, 27, (1988), 199.
- [Mad76] S.L. Madej, S. Okajima, E.C. Lim, *J.Chem.Phys.*, 65, (1976), 1219.
- [Mao93] G. Mao, J.E. Fischer, F.E. Karasz, M.J. Winkour, *J.Chem.Phys.*, 98, (1993), 712.
- [Mar99] S.J. Martin, D.D.C. Bradley, P.A. Lane, H. Mellor, P.L. Burn, *Phys.Rev.B*, 59, (1999), 15133.
- [Mei97a] M. Meier, Der Einfluß von Unterschiedlichen Elektroden, Zwischenschichten und Fallenzuständen auf die Funktionsweise von Polymer-Leuchtdioden, *Doktorarbeit*, Bayreuth, D (1997).
- [Mei97b] M. Meier, S. Karg, W. Riess, *J.Appl.Phys.*, 82, (1997), 1961.
- [Mei98] M. Meier, S. Karg, K. Zuleeg, W. Brütting, M. Schwoerer, *J.Appl.Phys.*, 84, (1998), 87.
- [Mul99] E. Mulazzi, A. Ripamonti, J. Wery, B. Dulieu, S. Lefrant, *Phys.Rev.B*, 60, (1999), 16519; E. Mulazzi, A. Ripamonti, J. Wery, B. Dulieu, E. Faulques, S. Lefrant, *Synth.Met.*, 101, (1999), 196.
- [Mul02] E. Mulazzi, A. Ripamonti, L. Athouël, J. Wery, S. Lefrant, *Phys.Rev.B*, 65, (2002), 085204.
- [Nat58] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad.Naz.Lincei Rend. Sci.Fis.Mat.Nat.*, 25, (1958), 2.
- [Ngu95] T.P. Nguyen, V.H. Tran, *Mat.Sci.Eng.B*, B31, (1995), 255.
- [Ngu98] T.P. Nguyen, P. LeRendu, V.H. Tran, P. Molinié, *Pol.Adv.Tech.*, 9, (1998), 101.
- [Ngu99] T.Q. Nguyen, V. Doan, B.J. Schwartz, *J.Chem.Phys.*, 110, (1999), 4068.
- [Ngu00a] T.Q. Nguyen, R.C. Kwong, M.E. Thompson, B.J. Schwartz, *Appl.Phys.Lett.*, 76, (2000), 2454.
- [Ngu00b] T.Q. Nguyen, I.B. Martini, J. Liu, B.J. Schwartz, *J.Phys.Chem.B*, 104, (2000), 237.
- [Obr87a] J. Obrzut, F.E. Karasz, *J.Chem.Phys.*, 87, (1987), 2349.
- [Obr87b] J. Obrzut, F.E. Karasz, *J.Chem.Phys.*, 87, (1987), 6178.
- [Ori98] I. Orion, J.P. Buisson, S. Lefrant, *Phys.Rev.B*, 57, (1998), 7050.
- [Ost99] R. Österbacka, M. Wohlgenannt, D. Chinn, Z.V. Vardeny, *Phys.Rev.B*, 60, (1999), R11253.

- [Ou03] R. Ou, R.A. Gerhardt, R.J. Samuels, *J.Pol.Sci.B*, 42, (2003), 98.
- [Pap94] P. Papanek, J.E. Fischer, J.L. Sauvajol, A.J. Dianoux, G. Mao, M.J. Winkour, F.E. Karasz, *Phys.Rev.B*, 50, (1994), 15668.
- [Per82] W.B. Person, G. Zerbi, *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, NL (1982).
- [Rei94] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, (1994).
- [Rho61] W. Rhodes, *J.Amer.Chem.Soc.*, 83, (1961), 3609.
- [Sau95] G. Sauer, M. Kilo, M. Hund, A. Wokaun, S. Karg, M. Meier, W. Rieß, M. Schwoerer, H. Suzuki, J. Simmerer, H. Meyer, D. Haarer, *Fresenius J.Analyt.Chem.*, 353, (1995), 642.
- [Sch63] J.R. Scherer, *Spectrochim.Acta*, 19, (1963), 601.
- [Sch65] J.R. Scherer, *Spectrochim.Acta*, 21, (1965), 321.
- [Sch68] J.R. Scherer, *Spectrochim.Acta*, 24A, (1968), 747.
- [Sch90] L.B. Schein, D. Glatz, J.C. Scott, *Phys.Rev.Lett.*, 65, (1990), 472.
- [Sche96] J. Scherbel, *Dielektrische Spektroskopie an PPV-Leuchtdioden*, Diplomarbeit, Bayreuth, (1996).
- [Sche98] J. Scherbel, P.H. Nguyen, G. Paasch, W. Brütting, M. Schwoerer, *J.Appl.Phys.*, 83, (1998), 5045.
- [Scho98] T. Schoberth, *Der Einfluß der Substratbehandlung auf Organische Leuchtdioden aus niedermolekularen Aufdampfschichten*, Diplomarbeit, Bayreuth, (1998).
- [Sco96] J.C. Scott, J.H. Kaufman, P.J. Brock, R. Di Pietro, J. Salem, J.A. Goitia, *J.Appl.Phys.*, 79, (1996), 2745.
- [Sha99a] H.v. Shah, G.A. Arbuckle, *Macromol.*, 32, (1999), 1413.
- [Sha99b] H.v. Shah, J.I. Scheinbeim, G.A. Arbuckle, *J.Pol.Sci.B*, 37, (1999), 605.
- [Shi77] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, (1977), 578.
- [Sim57] W.T. Simpson, D.L. Peterson, *J.Chem.Phys.*, 26, (1957), 588.
- [Soo93] Z.G. Soos, S. Ramesesha, D.S. Galvão, S. Etemad, *Phys.Rev.B*, 47, (1993), 1742; Z.G. Soos, S. Ramasesha, D.S. Galvão, R.G. Kepler, S. Etemad, *Synth.Met.*, 54, (1993), 35.
- [Sot92] J. Soto, V. Hernández, J.T. Lopez Navarrete, *Synth.Met.*, 51, (1992), 229.

- [Spr98] H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo, *Adv.Mater.*, 10, (1998), 1340.
- [Sto96] A.J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford, (1996).
- [Str76] A.J. van Straten, W.M. Smit, *J.Mol.Spectrosc.*, 62, (1976), 297.
- [Stu99] T. Stübinger, Photovoltaische Charakterisierung von organischen Solarzellen mit C₆₀ als Elektronenakzeptor, *Diplomarbeit*, Bayreuth, (1999).
- [Sve74] L.M. Sverdlov, M.A. Kovner, E.P. Krainov, *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*, John Wiley & Sons, New York, (1974).
- [Tia91] B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk, K. Müllen, *J.Chem.Phys.*, 95, (1991), 3191 und 3198.
- [Tin60] I. Tinoco, *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, (1960), 4785.
- [Tur91] N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, (1991).
- [Tzo01] M. Tzolov, W. Brütting, V. Petrova-Koch, J. Gmeiner, M. Schwoerer, *Synth.Met.*, 122, (2001), 55.
- [Vos91] K.F. Voss, C.M. Foster, L. Smilowitz, D. Mihailović, S. Askari, G. Srdanov, Z. Ni, S. Shi, A.J. Heeger, F. Wudl, *Phys.Rev.B.*, 43, (1991), 5109.
- [Wes68] R.A. Wessling, R.G. Zimmeremann, *US Patent* 3, 401, (1968), 152.
- [Wes85] R.A. Wessling, *J.Pol.Sci.Symp.*, 72, (1985), 55.
- [Woh01] M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, Z.V. Vardeny, *Nature*, 409, (2001), 494.
- [Woh02] M. Wohlgenannt, X.M. Jiang, Z.V. Vardeny, R.A.J. Janssen, *Phys.Rev.Lett.*, 88, (2002), 197401.
- [Woh03] M. Wohlgenannt, Z.V. Vardeny, *J.Phys.C*, 15, (2003), R83.
- [Zer64] G. Zerbi, F. Ciampeli, V. Zamboni, *J.Pol.Sci.C*, 7, (1964), 141.
- [Zer87] G. Zerbi, C. Castiglioni, S. Sala, M. Gussoni, *Synth.Met.*, 17, (1987), 293.
- [Zer96] G. Zerbi, E. Galbiati, M.C. Gallazzi, C. Castiglioni, M. del Zoppo, *J.Chem.Phys.*, 105, (1996), 2509.

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. M. Schwoerer, mir die Möglichkeit gegeben zu haben, an seinem Lehrstuhl meine Dissertation fertigstellen zu können.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Brütting für seine gute Betreuung und für die Erkenntnis, daß aus den elektrischen Kennlinien von organischen Bauelementen nur sehr schwer Information über die Struktur der Organik zu bekommen ist.

Sehr herzlich danke ich Herrn Prof. Dr. E. Lebedev aus St. Petersburg für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit bei der Deutung des Ladungsträgertansports in konjugierten Polymeren.

Mein Dank geht auch an Dr. M. Tzolov für die sehr fruchtbaren Diskussionen bezüglich intra- und intermolekularen Eigenschaften der Materie.

Herrn Dr. T. Vogtmann danke ich für die Unterstützung bei dem Umgang mit den Spektrometern und bei der Betreuung der Praktika.

Ich danke Herrn Prof. Tieke und Thomas Beierlein (ehemals Uni Köln) für die gemeinsame Entwicklung einer rot emittierenden organischen LED.

Ein ganz besonderer Dank geht an M. Cölle, der bei der Findung der Isomerie in Alq_3 an die IR-Spektroskopie geglaubt hat und die Interpretation mit XRD untermauerte.

Dank der immerwährenden Skepsis des **HERRN!** J. Gmeiner wurde meine Motivation, in Grenzgebieten der Physik und Chemie zu stöbern stets angefacht. Seine zum größten Teil aus "Häger der Schreckliche" gewonnenen Lebensweisheiten führen auch heute noch dazu, daß er durch *reine Überlegung* immer wieder interessante Materialien aus dem Ärmel zaubert.

Bei Irene Bauer bedanke ich mich für ihre Unterstützung im chemischen Labor und für die Bereitstellung von Unmengen an silanisierten Objektträgern.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei Frau Leinberger und Frau Thiel für Ihre Hilfe bei der Organisation von Vorträgen und Tagungen und für die geduldige Einweisung am Fax-Gerät. Besonders Danke ich Frau Leinberger für Ihre freundliche Hilfe bei der Suche nach Prüfungsparametern (Prüfer, Ort, Datum).

Besonderer Dank geht natürlich auch an meine ehemaligen Kollegen am Lehrstuhl EP II: Thomas Stübinger für die gute Zusammenarbeit am Lehrstuhl. Ich werde unsere fachlichen Diskussionen Dienstags im Roxy in guter Erinnerung behalten.

Dieter Scherer für die gemeinsame Ergründung der optischen Spektroskopie von Molekülen.

Sergei Adichtchev für die sehr interessanten Gespräche über Phononen und für die geduldige Einführung in die russische Sprache.

Khalil Hosseini für einen tiefen Einblick in die DC-Leitfähigkeit.

A. Mückl für seine Unterstützung und Geduld wenn ich mal PC- und Elektronik-Problemen hatte.

Mirea Anisoara, dafür, daß ich mir Flüssigstickstoff bei Ihr kurz mal borgen durfte.

Zur Fertigstellung dieser Dissertation war es auch notwendig, meine berufliche Tätigkeit zeitweise zu unterbrechen. Für die sehr freundschaftliche Unterstützung danke ich hier meinen Kollegen bei FutureCarbon GmbH, Kathrin Schrögel, Tim Schubert, Florian Michl, Julian Michelsen und insbesondere meinem Chef Dr. Walter Schütz.

Mein allergrößter Dank geht an meine Familie, für ihre stete Unterstützung in guten und ihren Beistand in schweren Zeiten: Gracias!